ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B.
E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM,
A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. C. JONES IN BALTIMORE,
M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE,
R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

ZWEIUNDACHTZIGSTER BAND

MIT 155 FIGUREN IM TEXT
SOWIE AUTOREN- UND SACHREGISTER ZU BAND LXXIX—LXXXII



LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

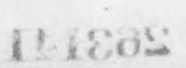
1913

Inhalt des zweiundachtzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 21. Januar 1913.

Bücherschau.



Heft 5.

Ausgegeben am 11. März 1913.

Heft 6.

Ausgegeben am 1. April 1913.

Über reziproke Salzpaare und doppelt-ternäre Salzmischungen.

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 33 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 9. 12.)

Einleitung.

Im folgenden sollen vom Standpunkt der Phasenlehre aus die heterogenen Gleichgewichte fest-flüssig der reziproken Salzpaare und der Mischungen behandelt werden, die ich als doppelt-ternäre Salzmischungen bezeichnen möchte. Diese Salzmischungen stellen ein weites, bisher stark vernachlässigtes Arbeitsfeld dar, obwohl sie nicht nur erhebliches theoretisches, sondern auch vielfach praktisches Interesse besitzen. Der Grund hierfür liegt zum Teil darin, dass man sich bei der Untersuchung von Lösungen zulange einseitig mit verdünnten Lösungen beschäftigt hat, während Lösungen mit Bodenkörpern natürlich meistens konzentriert sind.

Bei den verdünnten Lösungen spielt der anschauliche Begriff des osmotischen Druckes eine grosse Rolle, während bei der Untersuchung konzentrierter Mischungen andere Grössen, z. B. die freie Energie oder am besten das thermodynamische Potential benutzt werden müssen. In folgendem ist daher zur Auseinandersetzung des Gleichgewichts das thermodynamische Potential verwendet. Dass man viele Resultate bei Mehrstoffmischungen auch ohne Benutzung des thermodynamischen Potentials, allein mit der Phasengleichung finden kann, habe ich z. B. bei den Untersuchungen über isomorphe ternäre Mischungen mit Mischungslücken in festem und flüssigem Zustande[1]) und bei den von mir bisher veröffentlichten Untersuchungen über reziproke Salpaare gezeigt[2]).

Erst dann, wenn man die Werte des thermodynamischen Potentials wirklich berechnen kann, ist die Theorie vollkommen. Die Anfänge

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 641—668 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 305—327 (1908); **80**, 1—12 (1912).

hierfür sind durch die erweiterte Theorie von van der Waals gemacht und besonders von van Laar weiter ausgebildet. Die Theorie beschränkt sich aber bis jetzt im wesentlichen auf Zweistoffmischungen. Solange aber keine Zustandsgleichungen für Mehrstoffmischungen benutzt werden können oder benutzt werden, ist man auf Annahmen über die Werte des thermodynamischen Potentials in Beziehungen zu Temperatur, Druck und Konzentration angewiesen, und hierin liegt die Gefahr, Fälle zu konstruieren, die in Wirklichkeit nie eintreten werden. Am bekanntesten in dieser Hinsicht ist der Typus von binären Mischkristallen, dem man ein Schmelzpunktsmaximum zuschreibt. Dieser Typus, der sich bei bestimmten Annahmen der Beziehungen des thermodynamischen Potentials für binäre Flüssigkeitsmischungen und für feste isomorphe Mischungen leicht ableiten lässt[1]), tritt trotzdem nicht auf, weil er sich mit den Folgerungen aus der Theorie von van der Waals über die Zustandsgleichung binärer Mischungen nicht vereinigen lässt.

Da denn auch noch nie der Fall eines Schmelzpunktsmaximums bei Isomorphie gefunden wurde, während bis jetzt bereits über 60 Fälle eines Minimums und über 20 Fälle ohne Minimum oder Maximum nachgewiesen sind, so ist dieses umgekehrt auch ein Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Richtigkeit der benutzten Theorie. Es zeigt sich also, dass sogar verhältnismässig einfache Annahmen über die Veränderlichkeit des thermodynamischen Potentials falsch sein können. Mir erscheinen in dieser Hinsicht auch verschiedene neuere Untersuchungen bedenklich, wo ohne weitere Grundlage Annahmen über das thermodynamische Potential gemacht sind. Trotzdem ist die Benutzung des thermodynamischen Potentials sehr wertvoll, besonders wegen seiner einfachen Beziehung zu Druck und Temperatur, wovon auch weiter unten ausführlich die Rede sein wird.

Da es sich bei heterogenen Gleichgewichten um Phasen verschiedener Zusammensetzung handelt, habe ich zunächst eine Darstellung der Mischungsverhältnisse in Molekülprozente bei reziproken Salzpaaren gegeben und ihre Beziehung zu Gewichtsprozenten graphisch dargestellt. Diese Darstellung habe ich zum Teil schon kürzlich auseinandergesetzt[2]). Vollständig neu ist aber eine ebene Darstellung der Mischungen reziproker Salzpaare, die sich direkt auf Gewichtsprozente bezieht.

Weiterhin ist das Verhalten von Salzmischungen der angegebenen Art für das Gleichgewicht fest-flüssig untersucht, indem die Zahl des auftretenden Bodenkörpers als Einteilungsgrund gewählt wurde. Eine

[1]) Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 390 (1899).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **71**, 1—18 (1911).

vollständig erschöpfende Darstellung ist bei der Fülle des Stoffes unmöglich. Es sind daher nur die einfachern Fälle betrachtet worden und Wert darauf gelegt, Beispiele heranzuziehen.

Hieran schliesst sich eine kurze Behandlung der doppelt-ternären Salzmischungen, die naturgemäss wegen der noch grössern Kompliziertheit der Systeme noch weniger vollständig ist.

Ich würde es besonders begrüssen, wenn hierdurch neue Experimentaluntersuchungen angeregt würden.

Allgemeines. In flüssigen Systemen hat man sehr häufig Umsetzungen unter Ausscheidung einer festen Verbindung, die allgemein durch eine Gleichung: $M_m'S_n' + M_o''S_p'' = M_m'S_p'' + M_o''S_n'$ ausgedrückt werden können. Hier sind M' und M'' Metalle (oder auch NH_4, Wasserstoff und dergl.) und S' und S'' Säurereste (oder auch Sauerstoff, Schwefel und dergl.), während $m\,n\,o\,p$ ganze Zahlen sind. Obige Gleichung umfasst z. B. sämtliche Fällungsreaktionen der analytischen Chemie. Sind die vier Stoffe, die an der Reaktion teilnehmen, Salze, so spricht man von reziproken Salzpaaren. Fällt bei einer Reaktion ein fester Körper aus, so hat man natürlich ein Gleichgewicht zwischen festflüssig. Der Niederschlag (Bodenkörper) befindet sich im Gleichgewicht mit der übrig bleibenden Flüssigkeit. Es kann auch vorkommen, dass gleichzeitig zwei Bodenkörper zur Ausscheidung kommen wie bei der Reaktion: $BaS + ZnSO_4 = ZnS + BaSO_4$.

Die Gesetze, die derartige Gleichgewichte beherrschen, sind auf die Phasenlehre begründet. Bilden sich gallertartige Niederschläge, so ist die Phasenregel nicht ohne weiteres anwendbar, solche Reaktionen sollen deshalb hier keine Berücksichtigung finden.

Es handelt sich also um die Gleichgewichte fest-flüssig, bei denen die Bodenkörper kristallinisch sind. Hierbei soll die obige Gleichung der reziproken Salzpaare auch benutzt werden, wenn es sich um Wasserstoff- (also $M' = H$) oder Sauerstoffverbindungen ($S' = 0$) handelt, ja auch wenn gleichzeitig $M' = H$ und $S' = 0$ ($n = 1$, $m = 2$) also Wasser H_2O in der Gleichung enthalten ist. Damit fällt auch ein Teil der wässerigen Lösungen unter die folgenden Betrachtungen, während sonst nur Salzmischungen als solche behandelt werden.

Es kann auch vorkommen, dass $M_m'S_n'$ einfach zu einem Metall wird, wie in der Gleichung:

$$Pb + KNO_3 = PbO + KNO_2.$$

Man erkennt, dass die Gleichgewichte fest-flüssig bei reziproken Salzpaaren ein hervorragendes Interesse besitzen. Bisher sind die rezi-

proken Salzpaare meistens in wässeriger Lösung untersucht, was besonders zweierlei Unterschiede gegenüber den Gleichgewichten im Schmelzfluss bedingt. Einmal untersucht man bei wässerigen Lösungen die Gleichgewichte bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen. Erhält man hierbei Ausscheidungen fester Körper, also ein Gleichgewicht fest-flüssig, so kann bei höherer Temperatur dieses ganz anders sein. Die Bodenkörper derselben Mischungen können mit der Temperatur sehr wechseln. Vor allem treten aber bei höherer Temperatur auch häufig Mischkristalle auf (z. B. bei $KCl-KBr$), die bei niederer Temperatur nicht beständig sind. Es kann dann die obige Gleichung der Zusammengehörigkeit der verschiedenen Salze überhaupt jeder Sinn in bezug auf das Gleichgewicht fest-flüssig verlieren, indem die feste Ausscheidung garnicht durch eine einfache Formel ausgedrückt werden kann.

Andere Unterschiede zwischen Schmelze und wässeriger Lösung können in der Einwirkung des Wassers liegen. So ist z. B. die Fällung von Chlorsilber aus den Lösungen von Chloriden mittels Silbernitrat, die man durch eine Gleichung $KCl + AgNO_3 = AgCl + KNO_3$ ausdrücken kann, bekanntlich richtiger zu schreiben. $\overset{(+)}{Ag} + \overset{(-)}{Cl} = AgCl + (+)(-)$. Die beiden Salze sind durch die Auflösung in Wasser teilweise elektrolytisch dissociiert, und die Fällung ist auf die Neutralisation der verschieden elektrisch geladenen Ionen zurückzuführen.

Bei den folgenden Untersuchungen über die Gleichgewichte zwischen fest-flüssig bei reziproken Salzpaaren im angegebenen erweiterten Sinne ist angenommen, dass die Verbindungen $M_m'S_n'$, $M_o''S_p''$, $M_m'S_p''$, $M_o''S_n'$ stets entweder in Mischung miteinander oder als solche in den Gleichgewichten auftreten, dass also niemals die freien Elemente (oder Radikale) M', M'', S', S'' oder gar deren Zersetzungsprodukte (z. B. bei SO_4) in Frage kommen. Durch diese Einschränkung werden die Mischungen reziproker Salzpaare zu einem Dreistoffsysteme, woraus folgt, dass ihre Mischungsverhältnisse sich durch eine ebene Darstellung zum Ausdruck bringen lassen müssen. Allerdings werden sie zu einem Dreistoffsystem besonderer Art, indem man nicht drei beliebige der vier Salze als unabhängige Bestandteile wählen darf. Dieses bedingt besonders interessante Unterschiede gegenüber den gewöhnlichen Dreistoffmischungen, deren Gesetze beim Schmelzen und Erstarren im wesentlichen bekannt sind (vgl. besonders das dritte Heft von Roozebooms, Phasenlehre von Schreinemakers, sowie die grosse Anzahl Abhandlungen in der Zeitschrift für physikalische Chemie und den verschiedenen holländischen Zeitschriften).

Die graphische Darstellung der Mischungen reziproker Salzpaare.

Die Darstellung soll an Mischungen der Salze, die in der Gleichung $BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$ vorkommen, auseinandergesetzt werden. Wird, wie üblich, das Mischungsverhältnis durch ein reguläres Tetraeder dargestellt, so liegen die Verbindungen $BaSO_4$, $BaCO_3$, Na_2SO_4 und Na_2CO_3 in gewissen Punkten A, B, C, D der Tetraederkanten. In der ersten Figur sind Ba, Na, CO_3, SO_4 die Eckpunkte des Tetraeders und in der zweiten: Ba, Na_2, CO_3, SO_4. Rechnet man mit Molekülprozenten, so ist $ABCD$ ein ebenes Viereck, und zwar in Fig. 1 ein Trapez und in Fig. 2 ein Quadrat.

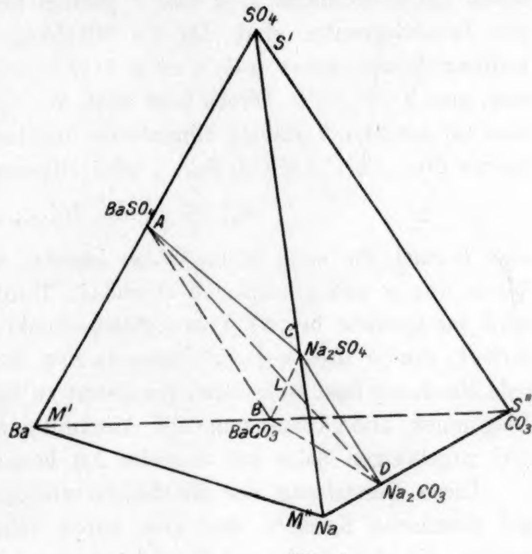


Fig. 1.

Für die folgenden Gleichgewichte soll immer ein Quadrat benutzt werden. Es sind dann in den Endpunkten des Tetraeders die Molekularwerte für M_m', S_n', M_o'', S_p'' anzunehmen, wodurch die Verbindungen $M_m'S_n'$, $M_o''S_p''$, $M_m'S_p''$, $M_o''S_n'$ in die Halbierungspunkte der Tetraederseiten zu liegen kommen. Hat man

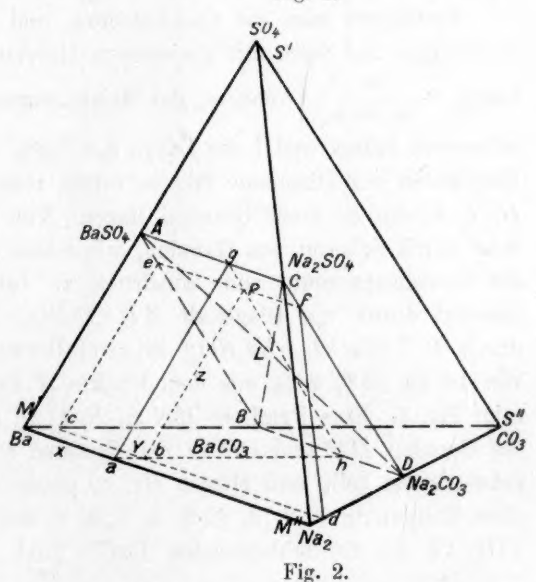


Fig. 2.

nun einen beliebigen Punkt P (Fig. 2) im Quadrate, so stellt dieser, wenn die Länge der Tetraederkante 2 ist, ein Mischungsverhältnis dar von der Formel:

$$Na_{2x} Cl_{2y} (SO_4)_z Ba_{2-x-y-z}$$

$$(\text{allgemein } M''_{ox} S''_{py} S'_{nz} M'_{m(2-x-y-z)}),$$

wobei die Koordinaten x, y und z parallel den drei aus M' auslaufenden Tetraederkanten sind. Da die Mischung neutrale Salze zur Darstellung bringt, muss $y + z = x + (2 - x - y - z) = 2 - (y + z)$ sein, also $y + z = 1$. Dieses folgt auch aus der Fig. 2. Man kann daher eine (y) der drei Variabeln eliminieren und hat dann das Mischungsverhältnis $Na_{2x} Cl_{2(1-z)} (SO_4)_z Ba_{1-x}$ oder allgemein:

$$M''_{ox} S''_{p(1-z)} S'_{nz} M'_{m(1-x)},$$

eine Formel, die auch schon früher benutzt wurde. Hierbei liegen die Werte von x und z zwischen 0 und 1. Durch die beiden Diagonalen wird das Quadrat in zwei Paare gleichschenklig-rechtwinklige Dreiecke zerlegt, die je drei der vier Salze in den Endpunkten enthalten. Für jede Mischung lässt sich durch Parallelen zu den Quadratseiten und den Diagonalen und Abmessung der Abschnitte das Molekülverhältnis der drei zugehörigen Salze auf doppelte Art berechnen.

Diese Darstellung der Mischungsverhältnisse im Quadrat bezogen auf chemische Formeln lässt sich durch Scharen von Geraden überdecken, die sich direkt auf Gewichtsprozente beziehen[1]).

Verlängert man die Quadratseiten und die Diagonalen nach den Richtungen der Salze mit geringerem Molekulargewicht hieraus um die Länge $l \cdot \frac{m_r}{m_p - m_r}$, wenn m_r das Molekulargewicht des leichtern, m_p des schwerern Salzes und l die Länge der Seite, oder bei Verlängerung der Diagonalen der Diagonale ist, so erhält man sechs Punkte, E, F, G, H, I, K, die in einer Geraden liegen. Von diesen Punkten aus kann man durch Scharen von Geraden, wie dieses die Fig. 3 und 4 angeben, die Gewichtsprozente zum Ausdruck zu bringen. Bei Fig. 3 ist das Quadrat durch die Diagonale AD ($BaSO_4$—Na_2CO_3) und bei Fig. 4 durch BC ($CaCO_3$—Na_2SO_4) in zwei Dreiecke zerlegt. Die Art, wie von 10 zu 10% z. B. aus dem Punkte H die Geraden zu ziehen sind, zeigt Fig. 3. Eine Parallele MN zu E, F, G, H, I, K durch D schneidet die Geraden BH und CH in den Punkten b und c. Teilt man Db in zehn gleiche Teile und ebenso Dc, so geben die Geraden aus H durch diese Teilpunkte 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX die Gewichtsprozente $BaCO_3$ und Na_2SO_4 von 10 zu 10%

[1]) Vgl. Jänecke, Zeitschr. f. anorg. Chemie **71**, 1—18 (1911) und Metallurgie 1912, Heft 10 und Hofmann, Metallurgie 1912, 133—140.

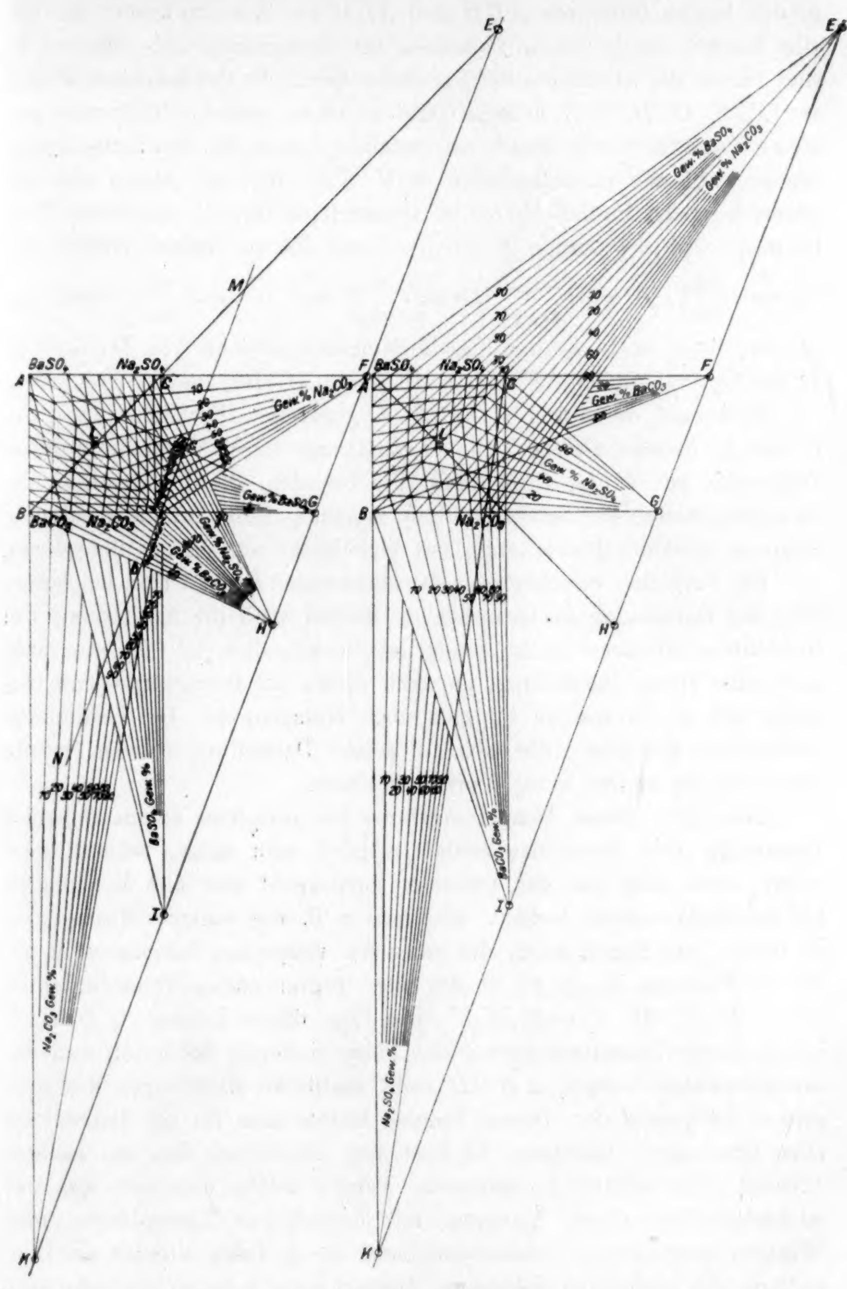

E
M
A
$BaSO_4$
Na_2SO_4
C
L
Gew. % Na_2CO_3
Gew. % $BaSO_4$
G
B
$BaCO_3$
Na_2CO_3
Gew. % Na_2SO_4
Gew. % $BaCO_3$
D
H
N
$BaSO_4$ Gew. %
Na_2CO_3 Gew. %
I
K
E
F
Gew. % $BaSO_4$
Gew. % Na_2CO_3
Gew. % $BaCO_3$
Gew. % Na_2SO_4
$BaCO_3$ Gew. %
Na_2SO_4 Gew. %

Fig. 3. Fig. 4.

in den beiden Dreiecken ABD und ACD an. Ähnlich liessen sich für alle Bündel durch solche Parallelen die Gewichtsprozente finden: Es sind immer die Abschnitte der Parallelen durch die Schenkel der Winkel aus E, F, G, H, I, K in zehn Teile zu teilen, und die Teilpunkte mit diesen Punkten durch Gerade zu verbinden. Auch die Gewichtsprozente bezogen auf die Salzbestandteile $M'M''S'S''$ für sich lassen sich bei Berechnung der Punkte F, G, I, K konstruieren (Fig. 5). In diesem Falle hat man noch die Gerade Ff, Gg, Ii und Kk zu ziehen. Hierbei ist: $Cg = l\frac{m_D}{m_{S''}}$, $Bi = l\frac{m_D}{m_{M''}}$, $Dk = l\frac{m_B}{m_{M'}}$ und $Df = l\frac{m_C}{m_{S'}}$, wenn m_D, m_B, m_C, $m_{S''}$, $m_{M''}$, $m_{M'}$ und $m_{S'}$ die Molekulargewichte von $D\,(Na_2CO_3)$, $B\,(BaCO_3)$, $C\,(Na_2SO_4)$, $S''\,(CO_3)$, $M''\,(Na_2)$, $M'\,(Ba)$ und $S'\,(SO_4)$ sind.

Teilt man die durch F, G, I, K gezogenen Parallelen Dp, Dq, fo und kr in zehn gleiche Teile, so erhält man durch Verbindung dieser Teilpunkte mit F, G, I, K direkt die Geraden, die im Quadrate die Gewichtsprozente der Salzbestandteile angeben. Diese für das bestimmte Salzpaar gewählte Darstellung lässt sich leicht auf andere übertragen.

Bei Vergleich verschiedener Salzmischungen benutzt man am besten stets die Darstellung in Quadrate, da hierbei auch die Auffindung von Gewichtsverhältnissen nicht sonderlich umständlich ist. Es gibt aber auch eine ebene Darstellung, die sich direkt auf Gewichtsprozente bezieht, und die in einigen Punkten noch einfacher ist. Bei bestimmten technischen Betrieben, die sich auf solche Darstellung stützen, würde diese vor der andern einen Vorzug besitzen.

Dass eine ebene Darstellungsform für reziproke Salzpaare unter Benutzung von Gewichtsprozenten möglich sein muss, erkennt man leicht, wenn man auf das Tetraeder zurückgeht und alle Mischungen auf Gewichtsprozente bezieht. Hat man z. B. die vorigen Mischungen, so liegen, wie Fig. 6 zeigt, die Salze des reziproken Salzpaares in gewissen Punkten A, B, C, D der vier begrenzenden Tetraederkanten $M'S'$, $M'S''$, $M''S'$ und $M''S''$. Die Lage dieser Punkte A, B, C, D ist durch die Zusammensetzung der Salze eindeutig bestimmt, und das unregelmässige Viereck $ABCD$ stellt sämtliche Mischungen des reziproken Salzpaares dar. Dieses Viereck könnte man für die Darstellung aller Mischungen benutzen. Es lässt sich jedoch aus ihm ein anderes Viereck noch leichter konstruieren. Hierfür denke man sich das Gewichtsverhältnis durch Tetraeder mit beliebigen Kantenlängen und Winkeln ausgedrückt. Jedes ergibt dann ein gewisses Viereck als Darstellung des reziproken Salzpaares. Diese Vierecke haben ein sehr verschiedenes Aussehen. Alle haben aber das gleiche Längenverhältnis

Fig. 5.

$\frac{AL}{DL}$ und $\frac{CL}{BC}$, wenn der Schnittpunkt L der Diagonalen dem Mischungsverhältnis $M_m{}'S_n{}'M_o{}''S_p{}''$ (als Formel genommen) entspricht. Diese Mischung lässt sich nach den beiden Salzen auf den Diagonalen in

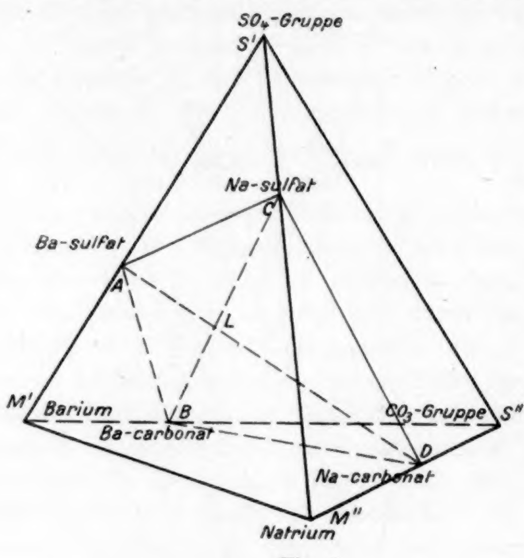


Fig. 6.

$M_m{}'S_n{}' + M_o{}''S_p{}''$ oder $M_m{}'S_o{}' + M_p{}''S_n{}'$ zerlegen. Das Längenverhältnis $\frac{AL}{DL}$ ist daher gleich dem Gewichtsverhältnis $\frac{M_o{}''S_p{}''}{M_m{}'S_n{}'}$ und das Längenverhältnis $\frac{CL}{BL}$ gleich dem Gewichtsverhältnis $\frac{M_m{}'S_p{}''}{M_o{}''S_n{}'''}$. Von den Vierecken, die sich aus den verschiedenen Tetraedern ausschneiden lassen, hat, wie eine einfache mathematische Betrachtung ergibt, bei konstanter Summe der Diagonalenlängen dasjenige den grössten Flächeninhalt, dessen Diagonale rechtwinklig aufeinanderstehen und gleich lang sind. Dieses ist daher vor den andern zur Darstellung besonders geeignet.

Als Beispiel ist in Fig. 7 das Viereck für das Salzpaar (Ba, Na_2) (SO_4, CO_3) gezeichnet. Die Diagonalen sind gleich lang, und die Längen $AL:CL$ und $CL:BL$ stehen im Verhältnis des Molekulargewichts der Salze $Na_2CO_3:BaSO_4$ und $BaCO_3:Na_2SO_4$. Um das Gewichtsverhältnis der Salze zur Darstellung zu bringen, sind von 10 : 10% Gerade, parallel den Diagonalen und den Kanten gezogen in der Art, wie es die Fig. 7 zeigt. Hierdurch lässt sich gleich für jede Mischung das Gewichtsverhältnis in zweierlei Art durch drei Salze ausdrücken. Im Dreieck ALB

hat man Mischungen der Salze: $BaSO_4 + BaCO_3$ mit Na_2SO_4 oder Na_2CO_3; im Dreieck ALC: $BaSO_4 + Na_2SO_4$ mit $BaCO_3$ oder Na_2CO_3; im Dreieck BLD: $BaCO_3 + Na_2CO_3$ mit $BaSO_4$ oder Na_2SO_4 und im Dreieck CLD: $Na_2SO_4 + Na_2CO_3$ mit $BaSO_4$ oder $BaCO_3$.

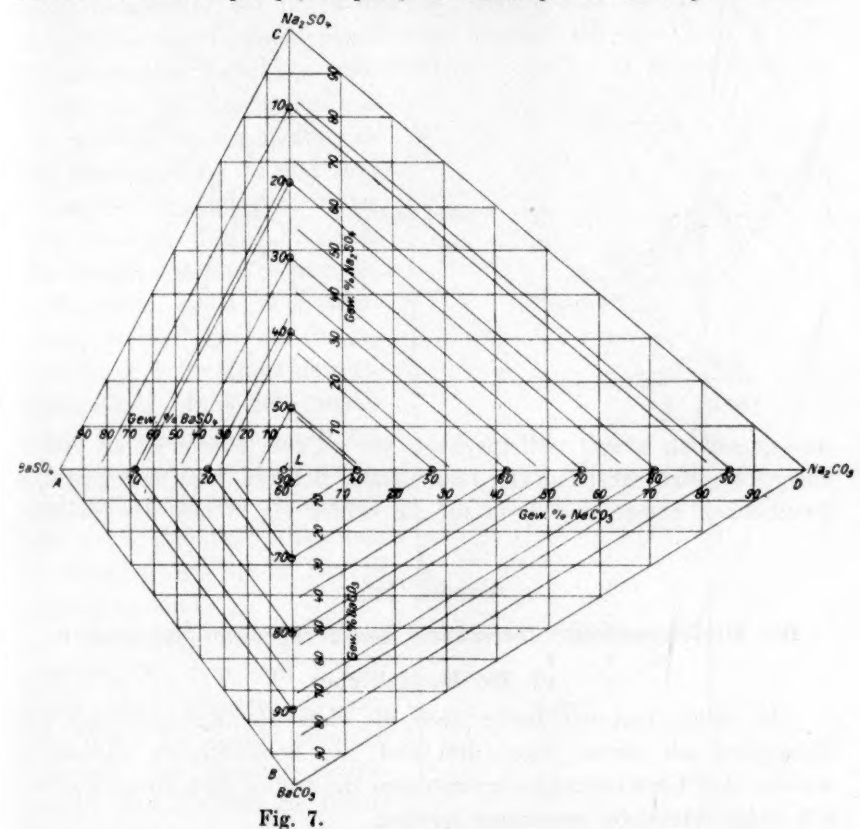


Fig. 7.

Um die prozentuale Zusammensetzung zu finden, sucht man am besten zuerst das Gewichtsverhältnis auf den Diagonalen und dann das des dritten Salzes auf. Besonders einfach stellt sich bei dieser Darstellung das Gewichtsverhältnis der Bestandteile M', M'', S', S'', also Ba, Na, SO_4, CO_3 für sich dar. Dieses zeigen die Fig. 8 und 9. Geht man auf das Tetraeder zurück, so werden diese auf die vier Bestandteile bezogenen Gewichtsprozente durch Ebenen parallel den Tetraederflächen dargestellt. Diese schneiden das unregelmässige Viereck in Geraden, die den Seiten parallel sind und bei gleichem Unterschied im Prozentgehalt gleichen Abstand voneinander haben. Hieraus folgt folgende Konstruktion: Man berechnet für den Diagonalenschnittpunkt L aus der

Formel M_m', M_o'', S_n', S_p'' die Gewichtsprozente an M', M'', S', S''. Dann teilt man die Lote auf die Viereckseiten derartig ein, dass für die zugehörigen Bestandteile der Punkt L, vom Fusspunkte des Lots

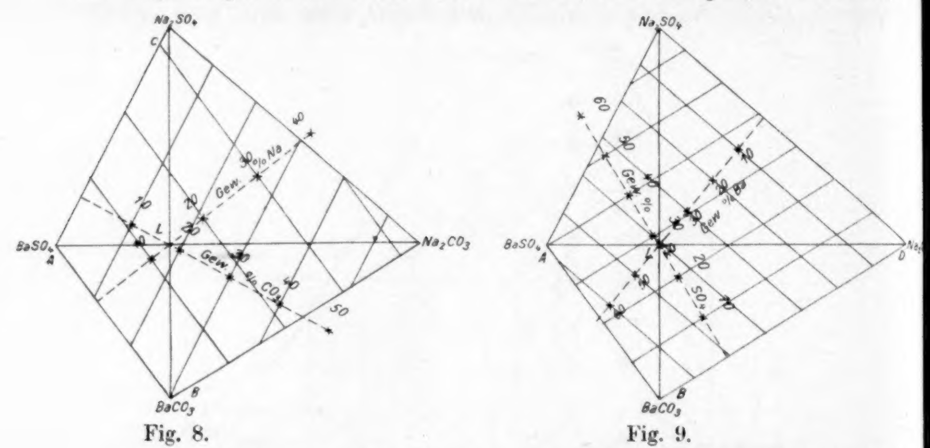


Fig. 8. Fig. 9.

aus gerechnet, soweit entfernt liegt, wie es dem Prozentgehalt von L entspricht. Man erhält so vier verschiedene Scharen von Parallelen. Der Deutlichkeit halber sind diese auf die beiden Fig. 8 und 9 verteilt.

Erster Teil.

Die Gleichgewichte fest-flüssig bei reziproken Salzpaaren.

I. Ein Bodenkörper.

Es sollen nun der Reihe nach die Fälle des Gleichgewichts von Flüssigkeit mit einem, zwei, drei und vier Bodenkörpern untersucht werden. Auf Umwandlungserscheinungen, die häufig vorkommen werden, soll keine Rücksicht genommen werden.

Der Fall nur eines Bodenkörpers bei reziproken Salzpaaren tritt dann auf, wenn alle vier Salze einander chemisch sehr ähnlich sind, wobei also sowohl die Metalle als auch die Säuren miteinander chemisch verwandt sind. Er ist zu erwarten bei: 1. $\boxed{NaK}\,^{Cl}_{Br}$, 2. $\boxed{NaK}\,^{Br}_{J}$, 3. $\boxed{NaK}\,^{Cl}_{CN}$, 4. $\boxed{Na_2K_2}\,^{SO_4}_{CrO_4}$, wahrscheinlich auch bei: 5. $\boxed{NaAg}\,^{Cl}_{Br}$, 6. $\boxed{BaPb}\,^{Cl_2}_{Br_2}$, 7. $\boxed{CdHg}\,^{Br_2}_{J_2}$, 8. $\boxed{KTl}\,^{Cl}_{Br}$ und vermutlich bei: 9. $\boxed{NaK}\,^{Br}_{CN}$, 10. $\boxed{NaLi}\,^{Cl}_{Br}$, 11. $\boxed{PbSn}\,^{Cl_2}_{Br_2}$, 12. $\boxed{CaSr}\,^{Cl_2}_{Br_2}$, 13. $\boxed{SrBa}\,^{Cl_2}_{Br_2}$, 14. $\boxed{SrPb}\,^{Cl_2}_{Br_2}$. Diese Schreibweise lehnt sich der quadratischen Darstellung an und soll gleichzeitig die bis jetzt untersuchten binären Systeme angeben. Die punktierten Linien beziehen sich auf die nicht untersuchten Systeme.

Die Z-Flächen.

Die Z-Funktion hat bekanntlich die Definition $Z = E - TS + Pv$, wenn E die innere Energie, S die Entropie und T, P und v die absolute Temperatur, der Druck und das Volumen sind. Infolge der beiden Hauptsätze der Thermodynamik folgt hieraus $dZ = -SdT + vdP$. Für konstanten Druck ist also $(dZ)_P = -SdT$. Da S positiv ist, so nimmt also in diesem Falle Z mit wachsender Temperatur ab und mit steigender zu. Hat man homogene Mischungen fester oder flüssiger Körper in jedem Mischungsverhältnis, so zeigt die Z-Funktion einen kontinuierlichen Verlauf. Für das Gleichgewicht sind die Minimumwerte massgebend. In einer graphischen Darstellung zwischen Zusammensetzung der Salzmischungen bei reziproken Salzpaaren und der Z-Funktion erhält man Z-Flächen, wie sie in Fig. 10 angegeben sind.

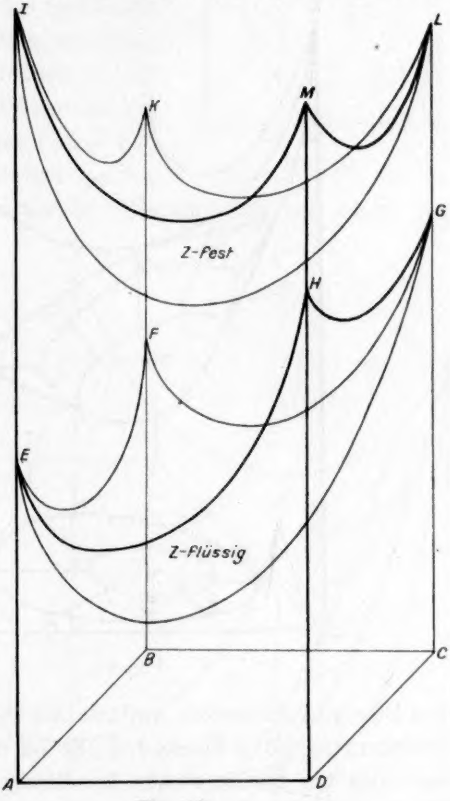


Fig. 10.

Die Figur gilt für ein Gleichgewicht, bei dem feste Körper noch nicht auftreten können. Die Werte für Z sind räumlich oberhalb des Quadrats aufgetragen. Die Z-Fläche für flüssig liegt alsdann ganz unter der für fest. Beide Flächen berühren die Kanten des Prismas. Erniedrigt man nun die Temperatur, so bleiben die Z-Flächen immer konvex nach unten, ändern sich aber sowohl ihrer Form als ihrer Lage nach. Die Z-Fläche-fest rückt nach unten und durchdringt die Fläche-flüssig. Es tritt jetzt ein Gleichgewicht fest-flüssig auf. Die zugehörigen Mischungen fest-flüssig findet man, wenn man eine Ebene so über die beiden Flächen entlang rollt, dass sie gleichzeitig beide Flächen berührt. Diese berührenden Ebenen führen, wie Fig. 11 zeigt, zu den Berührungsgeraden $l_1 s_1$, $l_2 s_2$ usw., wenn die Ebenen in den Punkten $l_1\, l_2 \ldots s_1, s_2 \ldots$ die Z-Flächen berühren. Man erhält so für die gewählte Temperatur

das Gleichgewicht der Salzmischungen fest-flüssig, wie es die Projektion auf die Quadratfläche anzeigt. Bei weiterer Erniedrigung der Temperaturen kommt die Z-Fläche-fest immer unter die Z-Fläche-flüssig zu liegen. Man erhält für tiefere Temperaturen andere Gleichgewichte

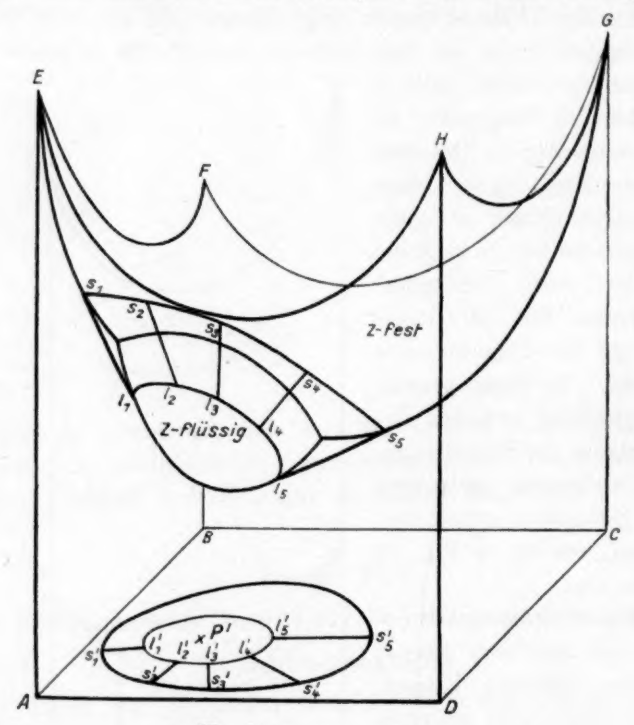


Fig. 11.

fest-flüssig. Schliesslich verlässt die Z-Fläche-flüssig in einem Berührungspunkte die Z-Fläche-fest. Es ist dieses die tiefste Temperatur, bei der noch ein Gleichgewicht fest-flüssig besteht. Ihrer Lage nach kann die bei niedrigster Temperatur erstarrende Mischung P' wie in dem gewählten Beispiel innerhalb des Quadrats liegen, in andern Fällen kann sie aber auch auf einer Kante oder Ecke liegen.

Auch die Beziehungen von Temperatur und Zusammensetzung kann man in räumlichem Bilde ausdrücken und erhält dann zwei Flächen: eine Erstarrungsfläche und eine Verflüssigungsfläche. Aus beiden ergibt sich die für Dreistoffsysteme bekannte Art des Erstarrens und Verflüssigens einer bestimmten Mischung. Fig. 12 zeigt schematisch die Erstarrungsfläche auf das Quadrat projektiert, wie sie vermutlich für (NaK) $(ClBr)$ gilt. Die Annahme einer ternären Minimumtemperatur

ist wahrscheinlicher als die, dass das Minimum im binären System $(NaK)Br$ die tiefste Erstarrungstemperatur des reziproken Salzpaars ist.

In dem Falle (Na, K) (Cl, Br), wie in andern Fällen findet im festen Zustande mit fallender Temperatur eine Zerlegung der homogenen Mischkristalle in mehrere andere statt. Die Z-Fläche-fest erhält Falten, die zu Gleichgewichten von mehrern festen Mischkristallen führen. Je tiefer die Temperatur wird, umsomehr nähern sich die Mischkristalle in ihrer Zusammensetzung den reinen Salzen. Dieser Fall soll hier jedoch nicht weiter erörtert werden.

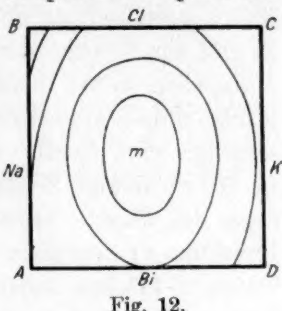


Fig. 12.

Von Interesse sind aber reziproke Salzpaare mit nur einer Art Mischkristallen, bei denen trotzdem ein binäres Eutektikum auftritt. Dieser Fall ist zu erwarten bei

15. $\overline{KNa}\,|^{Cl}_{J}$ und

wahrscheinlich bei:

16. $\overline{KTl}\,|^{Cl}_{J}$ und

17. $\overline{BrJ}\,|^{Na}_{Ag}$. Für den Fall, dass bei binären Systemen zwei Mischkristalle gleicher Art auftreten, hat die Z-Funktion-fest eine Form, die die Konstruktion einer Doppeltangente zulässt in der Art, wie dieses die rechte Seite des Prismas in der Fig. 13 zeigt ($HadefbG$). Hierdurch bildet sich auch auf der Z-Fläche in dem Systeme reziproker Salzpaare eine Falte aus, so dass man

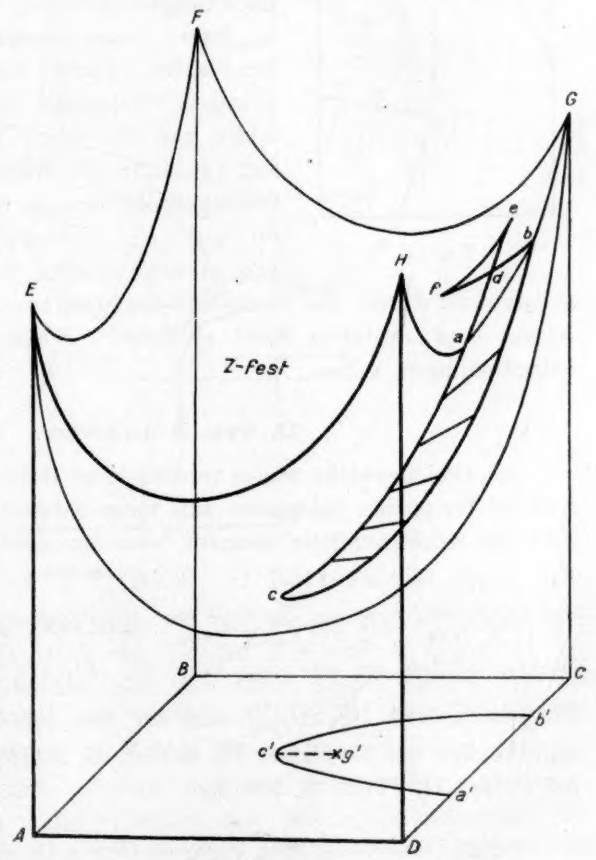


Fig. 13.

eine Ebene auf der Z-Fläche rollen kann, die diese in der Art doppelt berührt, wie es in Fig. 13 bildlich angedeutet ist. Die labilen Teile im Raume sind weggelassen, da sie für das Gleichgewicht keine Bedeutung haben. Es gibt nun Systeme mit zwei verschiedenen Arten von Gleichgewichten, je nachdem ob bei Temperaturerniedrigung die Z-Fläche-fest von der Z-Fläche-flüssig ausserhalb oder innerhalb des Flächenstücks *abc* durchschnitten wird. Berührt der Flüssigkeitsmantel zuerst ausserhalb *abc*, so ist die zugehörige Temperatur höher als die, bei der der Berührungskegel den Punkt *c* berührt. Der zugehörige Flüssigkeitspunkt *g* (in der Projektion *g'*) liegt dann innerhalb *abc*. Bei weiterem Durchdringen der beiden Z-Flächen ändert sich das Gleichgewicht in diesem Teile der Flächen derart, dass sich eine Kurve ausbildet, die die Flüssigkeiten enthält, die gleichzeitig mit zwei festen Körpern im Gleichgewichte sind, wobei die Bodenkörper in ihrer Zusammensetzung andere Kurven durchlaufen. Sucht man das Gleichgewicht zwischen Temperatur und Konzentration auf, erhält man für diesen Teil ein Bild, wie es Fig. 14 zeigt; die Flüssigkeiten *g'l'* sind im Gleichgewicht mit den festen Mischungen auf *c'a'* und *c'b'*. Ausserhalb des Flächenstücks *acb* ist das Verhalten so, wie vorher auseinandergesetzt wurde. Das Verhalten beim Erstarren dieser Art Mischungen ist aus dem Diagramm leicht abzulesen[1]). Fälle dieser Art sind bei Salzmischungen selten.

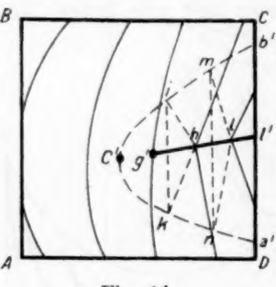


Fig. 14.

II. Zwei Bodenkörper.

Ein Gleichgewicht zweier verschiedener Bodenkörper mit Schmelze tritt bei reziproken Salzpaaren auf, wenn entweder die negativen oder positiven Salzbestandteile einander besonders nahe stehen. Ein solcher Fall wurde beobachtet bei 18. $Cl_2SO_4 \Big| {}^{Na_2}_{K_2}$ [2]). Er ist zu erwarten bei 19. $Cl_2CO_3 \Big| {}^{Na_2}_{K_2}$ und 20. $CO_3SO_4 \Big| {}^{Na_2}_{K_2}$ (falls nicht nur ein Bodenkörper). Wahrscheinlich ist er auch bei: 21. $Cl_2CrO_4 \Big| {}^{Na_2}_{K_2}$, 22. $Br_2SO_4 \Big| {}^{Na_2}_{K_2}$, 23. $Cl_2J_2 \Big| {}^{Ba}_{Pb}$, 24. $Cl_2SO_4 \Big| {}^{Na_2}_{Li_2}$ und bei den Mischungen der Chloride und Bromide von 25. *NaBa*; 26. *NaCu'*; 27. *NaTl*; 28. *CdPb*; 29. *KAg*; 30. *CaBa*; 31. *PbCa*; 32. *Cu'Ag*.

---

[1]) Vgl. Jänecke, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 641—668 (1909).

[2]) Jänecke, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 343 (1908).

Ableitung mit Hilfe der *Z*-Fläche.

Bildet von den vier Salzpaaren des reziproken Salzpaars zwei der in der Figur gegenüberliegende Paare Mischkristalle in unbeschränktem Masse, die andern Paare jedoch gar keine, so hat die *Z*-Fläche-fest eine Form, wie es die Fig. 15 zeigt. Die Fläche entsteht, wenn eine Ebene auf den Kurven GkH und EiF entlang rollt. Zwischen AB und CD gibt es Mischkristalle, weshalb hier die *Z*-Funktion durch die Kurven

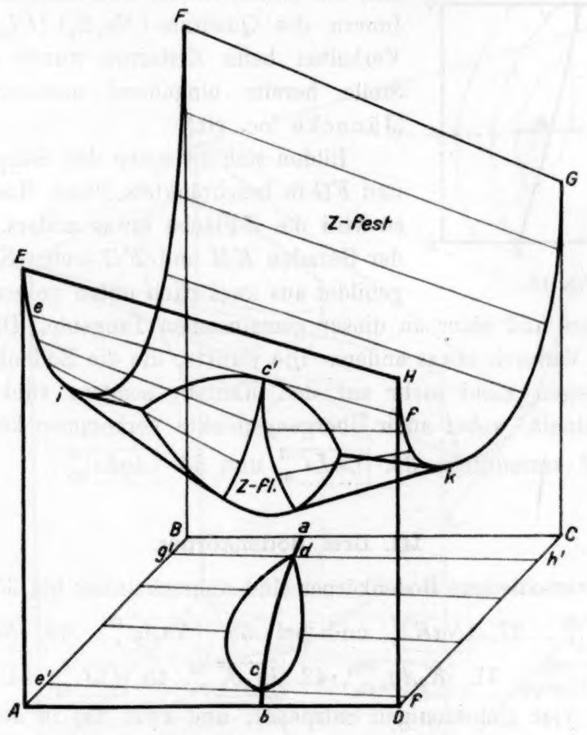


Fig. 15.

EiF und GkH dargestellt wird, während sie zwischen den Salzmischungen AD und CB durch die Geraden EH und G angegeben ist. Solange im Gleichgewichte noch kein fester Körper ansteht, liegt die *Z*-Fläche-fest ganz über der *Z*-Fläche-flüssig. Bei Erniedrigung der Temperatur durchdringen die beiden Flächen einander, und es ergibt sich ein Gleichgewicht zwischen fest und flüssig. Die zugehörigen Mischungen werden erhalten, indem eine Ebene auf beiden Flächen rollt. Diese berührt notwendigerweise die *Z*-Fläche-fest in Punkten, die auf den Grenzkurven liegen. Das Gleichgewicht zwischen fest und flüssig

ist in der Fig. 15 dargestellt. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur rückt die Fläche-flüssig immer höher und berührt schliesslich die Z-Fläche-fest. Diese Berührung, die zu der tiefsten Temperatur eines Gleichgewichts fest-flüssig führt, kann direkt in die Z-Fläche oder aber in einen Punkt der Geraden EiF oder GkH eintreten. Es bildet sich also eine Kurve aus, die die beiden eutektischen Punkte verbindet, wie es das Erstarrungsdiagramm von Fig. 16 zeigt. Auf EF in G befindet sich ein Minimum der eutektischen Kurve im Innern des Quadrats (Na_2K_2) (Cl_2SO_4). Das Verhalten beim Erstarren wurde an anderer Stelle bereits eingehend auseinandergesetzt (Jänecke loc. cit.).

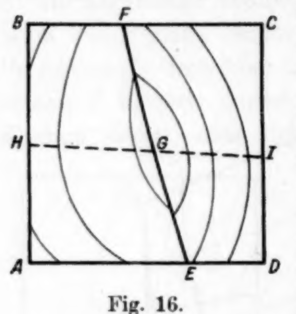


Fig. 16.

Bilden sich zwischen den Salzpaaren EH und FG in beschränktem Masse Mischkristalle, so wird die Z-Fläche etwas anders. An Stelle der Geraden EH und FG treten Kurvenzüge, gebildet aus zwei nach unten gehenden krummen Linien und einer an dieser gemeinsamen Tangente. Die Betrachtung wird dadurch etwas anders. Die Punkte, die die Bodenkörper darstellen, liegen nicht mehr auf den Kanten, sondern rücken in das Quadrat hinein, wobei auch Übergangspunkte vorkommen können. Beispiele sind vermutlich: 33. $\boxed{CuLi}\,{}^{Cl}_{Br}$ und 34. $\boxed{AgLi}\,{}^{Cl}_{Br}$.

III. Drei Bodenkörper.

Drei verschiedene Bodenkörper sind wahrscheinlich bei 35. $\boxed{NaK}\,{}^{Cl}_{F}$, 36. $\boxed{NaK}\,{}^{Br}_{F}$, 37. $\boxed{NaK}\,{}^{J}_{F}$ und bei 38. $\boxed{NaAg}\,{}^{Cl}_{F}$, 39. $\boxed{Na_2K_2}\,{}^{CrO_4}_{(NO_3)_2}$, 40. $\boxed{Na_2K_2}\,{}^{SO_4}_{(NO_3)_2}$, 41. $\boxed{K_2Ag_2}\,{}^{SO_4}_{Cl_2}$, 42. $\boxed{Br_2J_2}\,{}^{Hg}_{Pb}$, 43. $\boxed{ClJ}\,{}^{K}_{Ag}$, 44. $\boxed{NaAg}\,{}^{Cl}_{NO_3}$. Eines der vier gleichionigen Salzpaare, und zwar das in den schematischen Formeln oben stehende, bildet dann eine lückenlose Reihe von Mischkristallen $Cl(NaK)$, $Br(NaK)$ usw., während die andern drei Paare Eutektika oder Übergangspunkte $[(NaAg)NO_3]$ besitzen.

Die Z-Fläche.

Die Z-Fläche hat für diesen Fall eine Form, wie sie Fig. 17 zeigt. Sie setzt sich aus drei Teilen zusammen: der Ebene EFI und der einseitig gekrümmten Fläche GJF und EJH. Um die Gleichgewichte fest-flüssig zu finden, hat man bei den Temperaturen, wo ein Durchdringen der beiden Z-Flächen stattfindet, die berührende Ebene aufzu-

suchen. In Fig. 17 ist ein Fall angenommen, bei dem die nur teilweise gezeichnete Z-Fläche-flüssig die Z-Fläche-fest nur noch in der Ebene EGJ durchschneidet. Die Gleichgewichte, die sich alsdann ergeben, sind in der Projektion in das Quadrat $ABCD$ eingezeichnet. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur würde die Z-Fläche-flüssig ein immer kleineres Gebiet der Fläche EGJ durchschneiden, bis das Flächenstück bei einer bestimmten Minimumtemperatur in einem Punkte zusammengeschrumpft ist. Man erkennt, dass sich für verschiedene Temperaturen

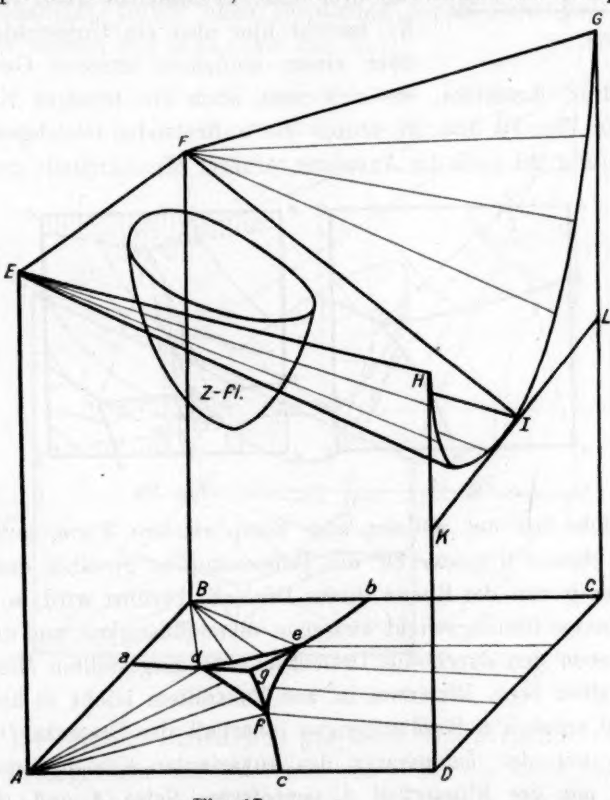


Fig. 17.

Gleichgewichtspunkte zwischen Flüssigkeit und zwei festen Körpern ergeben, die vom Minimumpunkt g nach den drei eutektischen Punkten a, b und c laufen. Im Punkte g bildet sich ein ternäres Eutektikum heraus. Bei der Minimumtemperatur desselben besteht das invariante Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und drei festen Körpern, nämlich der beiden Salze A und C und einer isomorphen Mischung, die zwischen B und D liegt. Dieser Fall wird beim Vorkommen dreier fester Phasen der

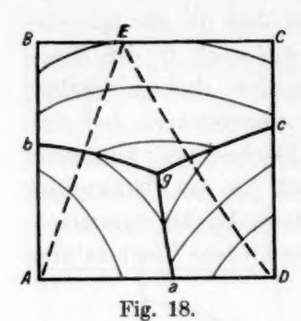


Fig. 18.

weitaus häufigste sein. Das Erstarrungsbild zeigt dann Fig. 18.

Ein anderer Fall tritt ein, wenn die Z-Fläche-flüssig bei der tiefsten Temperatur ausserhalb der Ebenen EFJ durchschneidet. Ein solcher Fall ist wahrscheinlich beim Auftreten eines binären Übergangspunkts, kann aber bei drei binären Eutektika auch vorkommen. Es besteht hier also ein Unterschied gegenüber einem einfachen ternären Gemisch mit drei binären Eutektika, wo sich stets auch ein ternäres Eutektikum bildet. Die Fig. 19 und 20 deuten die auftretenden Gleichgewichte an, indem bei Fig. 20 noch die Annahme ternärer Mischkristalle gemacht ist.

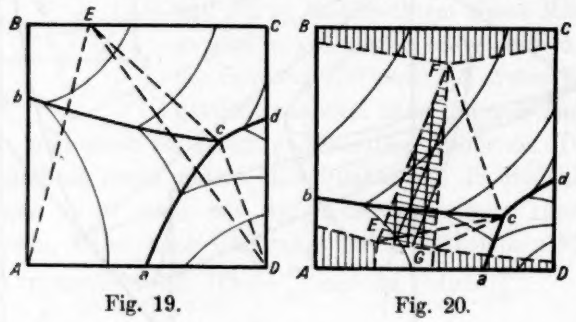


Fig. 19. Fig. 20.

Die Z-Fläche-fest hat alsdann eine kompliziertere Form, enthält aber stets ein ebenes Dreieck. Ist die Temperatur so gewählt, dass die Z-Fläche-flüssig von der Ebene dieses Dreiecks berührt wird, so hat man ein invariantes Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit und drei festen Körpern, eben den durch die Dreieckspunkte dargestellten Mischungen. Das Verhalten beim Erstarren ist aus Bekanntem leicht zu übertragen. In Fig. 19 ergeben z. B. Mischungen innerhalb des Dreiecks DEc beim Erstarren, bei der Temperatur des invarianten Gleichgewichts eine Mischung aus der Flüssigkeit c, dem festen Salze A und einen der beiden festen Körper D oder E. Bei weiterm Entziehen von Wärme bleibt die Temperatur so lange konstant, bis das Salz A vollständig verschwunden ist, indem sich eine Umsetzung nach der (qualitativen) Gleichung $C + A = D + E$ vollzieht.

Es würde zu weit führen, weiter auf diese Gleichgewichte einzugehen. Es soll nur der Vollständigkeit halber noch ein Fall erwähnt werden, der möglich ist, obwohl er selten auftreten wird, weil alsdann in zwei benachbarten binären Salzmischungen Übergangstemperaturen

vorhanden sein müssen. Dieser Fall, der ternäre Mischkristalle voraussetzt, tritt auf, wenn im invarianten Gleichgewichte einer der festen Körper seiner Zusammensetzung nach innerhalb eines Dreiecks liegt, gebildet aus der Flüssigkeit und den beiden andern festen Körpern des Gleichgewichts.

IV. Vier Bodenkörper.

Der weitaus wichtigste Teil bei reziproken Salzpaaren ist der mit vier Bodenkörpern. Dieses wurde von mir bereits an anderer Stelle eingehend behandelt, jedoch ohne Benutzung der Z-Funktion, was hier nachgeholt werden soll (Jänecke loc. cit.).

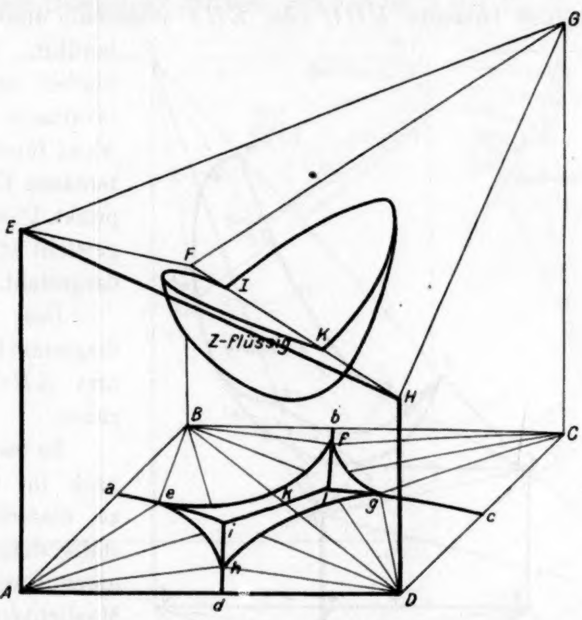


Fig. 21.

Die Z-Funktion. Bilden sich gar keine Mischkristalle, so kommen für das Gleichgewicht nur die Werte von Z für die festen Salze in Betracht. Haben diese die in Fig. 21 durch die Punkte $EGFH$ dargestellt sind, so hat man sie zur Bildung der Z-Fläche-fest durch Ebenen zu verbinden. Es liegen dann die Potentiale von Mischungen des einen reziproken Salzpaars (FH) unter denen der übrigen Mischungen. Da nun für das Gleichgewicht nur die Minimumwerte der Z-Funktion gelten, ist dieses Salzpaar gegenüber den andern ausgezeichnet. Es wird das stabile Salzpaar genannt. Die Gleichgewichte findet man wiederum aus den Durchdringungen der Z-Fläche-flüssig mit den beiden Ebenen, die

in diesem Fall die Z-Werte-fest darstellen. In Fig. 21 ist wieder ein Fall konstruiert, bei dem in Grenzmischungen keine Gleichgewichte mehr von fest und flüssig auftreten. Das in diesem Falle vorhandene Gleichgewicht ist durch die Flüssigkeitskurve *efgh* angegeben. Bei weiterem Heraufrücken der Flüssigkeitsfläche findet erst eine Berührung der Geraden FH und dann eine solche der beiden Z-Ebenen-fest statt. Es findet also in diesem Falle eine vollständige Zerlegung in zwei ternäre Gleichgewichte zwischen ADB und BDC statt, wie es die im Quadrat $ABDC$ liegenden Kurven zeigen. Ein anderer Fall ist der, dass die Z-Fläche-flüssig bei einer bestimmten Temperatur die Ebene eines der beiden Dreiecke EHG oder EHF ausserhalb dieser Flächen berührt. Das sich hierbei ausbildende invariante Gleichgewicht führt zu einem ternären Übergangspunkt. Dieses Gleichgewicht ist in Fig. 22 dargestellt.

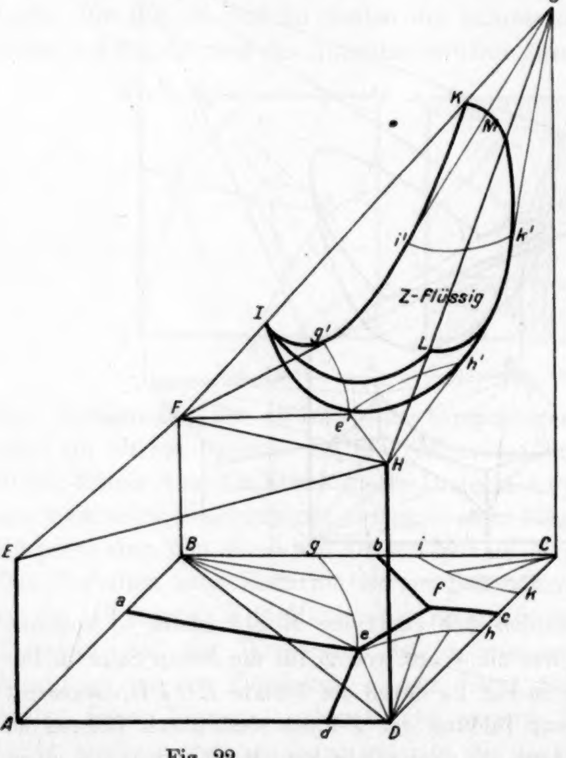


Fig. 22.

Das Zustandsdiagramm ist im Quadrat $ABCD$ angegeben.

Es besteht demnach im Gegensatz zu einfachen Dreistoffsystemen mit binärer Eutektika die Möglichkeit des Auftretens eines ternären Übergangspunkts. Dieser Fall ist dann wahrscheinlich, wenn der Schmelzpunkt eines der Salze des instabilen Salzpaars besonders hoch ist, und die Schmelzpunkte des stabilen Salzpaars einander nicht zu nahe liegen.

Der Fall, dass alle vier Salze am Gleichgewichte beteiligt sind, wird bei Mischungen auftreten, in denen weder die Metalle, noch die Säurereste chemisch besonders stark miteinander verwandt sind, jedoch

auch einander nicht so fern stehen, dass sich Doppelsalze bilden. Solche Mischungen sind Carbonate mit Sulfaten oder Nitraten, Chloride mit Carbonaten, Sulfaten oder auch Jodiden und andern.

V. Mehr als vier Bodenkörper.

Hat man bei reziproken Salzpaaren mehr als vier Bodenkörper, so ergeben sich Fälle, die bereits an ternären Systemen eingehend untersucht wurden. Besonders hat Schreinemakers in dem dritten Hefte des Buches von Roozeboom über Phasenlehre auseinandergesetzt. Man kann also derartige Systeme unter Mitbenutzung des hier auseinandergesetzten zur Darstellung bringen. Ein Fall ist in der Fig. 23 dargestellt.

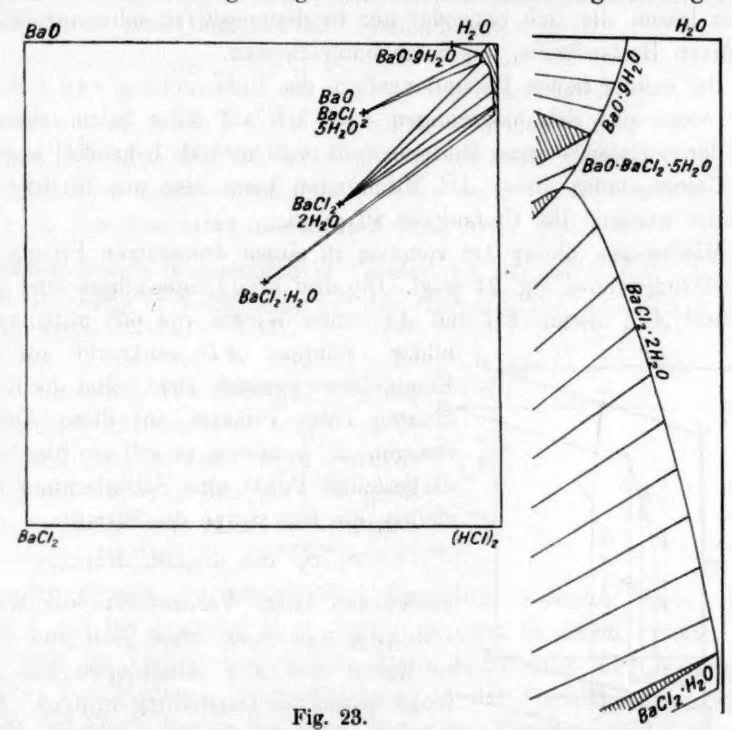


Fig. 23.

Hierbei sind Wasser, Säure und Oxyd als Salze, $M'S'$, $M'S''$ und $M_2''S$ behandelt. Die Gleichgewichte fest-flüssig beziehen sich auf die Temperatur von 30°. Sie wurden durch Löslichkeitsuntersuchungen festgelegt. Das einzige bisher vollständig untersuchte System dieser Art ist $(K, Mg)(Cl, SO_4)$[1].

[1]) Jänecke, Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 1—12 (1912).

Zweiter Teil.

Doppelt-ternäre Salzmischungen.

Doppelt-ternäre Salzmischungen sollen solche genannt werden, die sich aus den sechs verschiedenen Salzen bilden lassen, die in den beiden allgemeinen Formeln $(M'M'')(S'S''S''')$ oder $(M'M''M''')(S'S'')$ oder in ähnlicher Schreibart wie vorher $(S'S''S''')^{M'}_{M''}$ und $(M'M''M''')^{S'}_{S''}$ enthalten sind. Die sechs Salze sind also in einem Falle $M'S'$, $M'S''$, $M'S''$ und $M''S'$, $M''S''$, $M''S''$ und im andern Falle $M'S'$, $M''S'$, $M'''S'$ und $M'S''$, $M''S''$, $M'''S''$. Doppelt ternär nenne ich die Mischungen, weil sich aus den sechs Salzen immer zwei ternäre Systeme bilden lassen, die sich entweder nur in den positiven oder nur in den negativen Bestandteilen der Salze unterscheiden.

Bei meiner neuen Darstellungsform der Untersuchung van 't Hoffs über ozeanische Salzablagerungen habe ich auf diese Salzmischungen kurz hingewiesen[1]), sonst sind sie wohl noch niemals behandelt worden. Die Untersuchung dieser Art Mischungen kann hier nur flüchtig angedeutet werden. Ihr Umfang ist zu gross.

Mischungen dieser Art kommen in einem dreiseitigen Prisma zur Darstellung, wie es Fig. 24 zeigt. Die drei Koordinatenachsen sind AB, AC und AD, indem AB und AC einen Winkel von 60° miteinander bilden, während AD senkrecht auf der Ebene dieser Geraden steht. Sind die Koordinaten eines Punktes auf diese Achsen bezogen, x, y und z, so soll ein hierdurch dargestellter Punkt eine Salzmischung darstellen, die man durch die Formel:

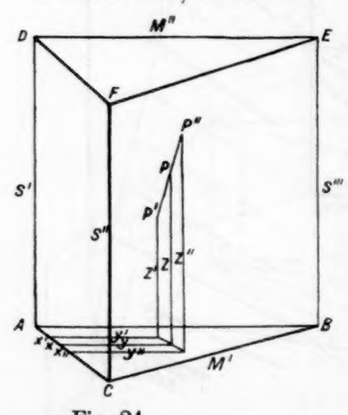


Fig. 24.

$$S_x''S_y'''S'_{(1-x-y)}M_z''M'_{(1-z)}$$

ausdrücken kann. Variiert man die Werte von x, y und z zwischen Null und Eins, so lassen sich alle Mischungen aus den sechs Salzen zur Darstellung bringen. Man erkennt, dass die Begrenzungsflächen des Prismas den beiden ternären Salzmischungen und den drei reziproken Salzpaaren entsprechen, die man aus den sechs Salzen bilden kann. Die doppelt-ternären Salzmischungen werden damit zu einem quaternären System, da sie durch eine räumliche Darstellung umfasst werden können.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 53, 319—326 (1907).

Es soll nun bewiesen werden, dass eine Mischung, die sich aus zwei beliebigen andern Mischungen bilden lässt, in der räumlichen Darstellung auf der Verbindungsgeraden liegt, deren Eckpunkte diese beiden Mischungen angeben. Hat man zwei Mischungen P_1 und P_2 mit den Formeln:

$$S'_{x_1} S''_{y_1} S'_{(1-x_1-y_1)} M''_{z_1} M'_{(1-z_1)} \text{ und } S'''_{x_2} S''_{y_2} S_{(1-x_1-y_2)} M''_{z_2} M'_{(1-z_2)},$$

und man vermischt dieselben in dem Molekularverhältnis $a . P_1 + b . P_2$, so entsteht daraus $n . P$ wenn a, b und n gewisse Zahlen und P eine Mischung $S'''_x S'_y S'_{(1-x-y)} M''_z M'_{(1-z)}$ ist. Wenn man jetzt die Mengen der zusammensetzenden Bestandteile denen des entstandenen Salzes gleichsetzt, so erhält man die fünf Gleichungen:

$$\begin{aligned} nx &= ax' + bx'', \\ ny &= ay' + by'', \\ n(1-x-y) &= a(1-x'-y') + b(1-x''-y''), \\ nz &= az' + bz'', \\ n(1-z) &= a - az' + b + bz''. \end{aligned}$$

Die ersten beiden Gleichungen in Verbindung mit der dritten oder die vierte Gleichung in Verbindung mit der fünften ergibt $n = a + b$, und hieraus folgt:

$$x = \frac{a}{a+b} x' + \frac{b}{a+b} x'',$$

$$y = \frac{a}{a+b} y' + \frac{b}{a+b} y'',$$

$$z = \frac{a}{a+b} z' + \frac{b}{a+b} z''.$$

Nach den Regeln der analytischen Geometrie bedeutet dieses, dass Punkt P auf der Geraden $P_1 P_2$ liegt, und zwar in einem Punkte, der die Gerade im Verhältnis $a : b$ teilt. Dann muss auch eine Mischung, aus drei verschiedenen Salzmischungen, in der Darstellung in einem Punkte der Ebene liegen, die durch diese drei Punkte gebildet werden kann. Aus dieser linearen Beziehung folgt, dass man die Beziehungen, die man für die Darstellung quaternären Mischungen im Tetraeder kennt, auf diese prismatische Darstellung übertragen kann. Auch die Gesetze für fest-flüssig lassen sich teilweise direkt auf die Tetraedermischungen übertragen.

Es sollen nun ganz kurz die Gleichgewichte fest-flüssig zwischen Flüssigkeit und einen bis sechs Bodenkörper behandelt werden.

I. Ein Bodenkörper.

Einen Bodenkörper hat man bei doppelt ternären Salzmischungen dann zu erwarten, wenn alle Salze miteinander isomorph sind. Ein solcher Fall liegt vermutlich vor bei: 1. $(KRbCs)^{Cl}_{Br}$, 2. $(SrBaPb)^{Cl_2}_{Br_2}$, und 3. $(ClBrCN)^{Na}_{K}$. Einige andere Fälle von Isomorphie mit eutekti-Mischungen sind unten kurz erwähnt (z. B. 4.) $(Na, K)(Cl, Br, J)$.

Die Z-Funktion. Ebenso wie bei ternären Mischungen und reziproken Salzmischungen wird auch bei doppelt-ternären Salzmischungen die Z-Funktion für fest und flüssig benutzt, um diese Gleichgewichte zu finden. In dem dreiseitigen Prisma bildet die Z-Funktion für fest-flüssig je ein skalares Feld aus, derart dass die Z-Werte stetig in die Grenzwerte auf den Begrenzungsflächen übergehen. Bei vollständiger Mischbarkeit in festem Zustande in das Z-Feld-fest ähnlich gebaut wie das Z-Feld-flüssig. Man kann sich die Felder vorstellen als eine Reihe ineinandergesteckter Bälle, die von den Grenzflächen gerade abgeschnitten sind, wobei jeder Ball einen gewissen Wert des thermodynamischen Potentials besitzt. Die Bälle muss man sich in andern Fällen als schlauchartig deformiert vorstellen oder auch so, dass nur noch übereinanderliegende nicht geschlossene Flächen vorkommen. Für jede Temperatur verändert sich das Z-Feld sowohl seiner Form als auch seinen absoluten Werten nach. Bei einer bestimmten Temperatur hat man demnach zwei Z-Felder für fest und flüssig die einander durchdringen. Ein Gleichgewicht fest-flüssig ist für die gewählte Temperatur nur möglich, wenn der kleinste Wert Z-flüssig kleiner ist als der kleinste Wert Z-fest, und wenn anderseits der grösste Wert Z-flüssig grösser ist als der grösste Wert Z-fest. Ist dieses nicht der Fall, so hat man bei der gewählten Temperatur entweder nur feste Mischungen (Z-fest an allen Stellen im Raume kleiner als Z-flüssig) oder nur flüssige Mischungen (Z-fest überall grösser als Z-flüssig). Besteht nun ein Gleichgewicht fest-flüssig, so findet man die zugehörigen Gleichgewichtswerte als Berührungspunkte gewisser Ebenen an Flächen der beiden Z-Felder. Eine solche Berührungsgerade durchschneidet beide Z-Felder. Sind nun Z_1 und Z_2 die Werte für Z-flüssig und Z-fest, die den berührten Flächen flüssig und fest zukommen, so ist zunächst Z_1 kleiner als Z_2. Damit die Geraden Berührungsgeraden sind, müssen ferner die linear interpolierten Werte zwischen Z_1 und Z_2 kleiner sein als die beiden Werte für Z auf diesen Geraden, die dem Z-Feld-flüssig und dem Z-Feld-fest zukommen.

Eine genaue mathematische Behandlung kann hier nicht gegeben werden, man erkennt aber, wenn man alle Tangenten bei den gewählten

Temperaturen zieht, dass die zugehörigen Werte für fest und flüssig auf zwei Flächen im Innern des Prismas liegen. Nimmt man nun die Gleichgewichte fest-flüssig für alle Temperaturen zusammen, so erhält man auch zwei Felder für fest und flüssig, die in ganz bestimmter Art mit der Temperatur und Zusammensetzung in Beziehung stehen. Einer jeden Temperatur entsprechen zwei einander umschliessende Flächen für fest und flüssig. Von Wichtigkeit ist noch die Lage des Minimumpunkts. Da es notwendigerweise eine Minimumtemperatur gibt, und die Flächen einander umschliessen, muss die Minimumtemperatur einen Punkt darstellen, der beiden Gleichgewichtsfeldern fest und flüssig gemeinsam ist. Dieser Minimumpunkt wird vielfach im Innern des Prismas liegen, er kann aber auch in besondern Fällen einer Begrenzungsfläche, begrenzenden Ecke oder in einen Eckpunkt fallen. Für $(SrBaPb)^{Cl_2}_{Br_2}$ ist er jedenfalls im Innern des Prismas zu suchen. Möglich ist allerdings hierbei, dass durch Entmischungsvorgänge im festen Zustande eine Störung auftritt. Es bilden sich alsdann Gleichgewichte aus, die zu den unten auseinandergesetzten Fällen Beziehung haben. Beim Abkühlen zeigen alle Mischungen in dem oben angegebenen Fall nur ein Erstarrungsintervall.

In den folgenden Fällen sind Komplikationen trotz vollständiger Isomorphie zu erwarten bei: 4. $(ClBrJ)^{Na}_{K}$, 5. $(KNaAg)^{Cl}_{Br}$, 6. $(CaSrBa)^{Cl_2}_{Br_1}$, 7. $(CaSrPb)^{Cl_2}_{Br_2}$, 8. $(ClBrJ)^{K}_{Ag}$, 9. $(ClBrJ)^{Na}_{Ag}$, 10. $(ClBrJ)^{Cu}_{Ag}$, 11. $(ClJFl)^{Na}_{K}$. Bei 4. ist von den neun begrenzenden Kanten $Na(Cl, J)$ ein binäres System mit Eutektikum. Hieraus folgt, dass sich in dem Prisma ein räumliches Gebiet ausbildet in dem zwei Bodenkörper möglich sind. Bei 5, 6 und 7 sind zwei binäre Systeme mit Eutektikum wahrscheinlich. Es wird sich deshalb ein räumliches Gebiet mit zwei Bodenkörpern, aus dem Prisma ausbilden, das durch das ganze Prisma geht. Noch verwickelter sind die Fälle 8., 9., 10. und 11., wo noch mehr Eutektika vorkommen. Zur Ableitung derartiger Gleichgewichte muss man sich das vorhergehende Bild der ineinandersteckenden Bälle derart verändert denken, dass die Ballsysteme für Z-fest und Z-flüssig Beulen erhalten hat.

II. Zwei Bodenkörper.

Bei zwei Bodenkörpern sind zwei Fälle zu unterscheiden, die durch die Fig. 25 und 26 angedeutet sind. Bei den Mischungen, die auf eine Darstellung nach Fig. 25 führen, hat das thermodynamische Feld für Z-fest eine Art schlauchförmige Gestalt. Konstruiert man für eine bestimmte Temperatur wieder die Gleichgewichtstangenten, so erhält man

durch Verbindung der zugehörigen Punkte feste und flüssige Flächen, die einander zugehören. Die Flächen, die sich auf die Bodenkörper beziehen, sind die begrenzenden Dreiecksebenen des Prismas, während die Flüssigkeitsflächen innerhalb des Prismas liegen. Eine solche Fläche ist in Fig. 15 an der Seite DEF angedeutet. Bei einer bestimmten Temperatur hat man immer zwei solcher Flächenpaare, die zu beiden Seiten von GHJ liegen. Bei hoher Temperatur kann eines der Paare verschwinden. Bei tiefer Temperatur dagegen fallen die beiden Paare in einer Kurve auf der Fläche GHJ zusammen. Die beiden Flüssigkeitsflächen bilden dann eine Linse, die auch von den Quadratflächen gerade abgeschnitten sein kann. In Fig. 25 ist auf der rechten Seite ein Teil des Gleichgewichts fest-flüssig dargestellt. Betrachtet man das Gesamtgleichgewicht fest-flüssig, so erhält man auf der krummen Fläche GHJ ein System von einander umschliessenden Isothermen für die den flüssigen Mischungen zugehörigen Temperaturen. Die zugehörigen festen Mischungen liegen auf den das Prisma begrenzenden Dreiecken. Im Fall einer Minimumtemperatur liegen die drei zugehörigen Mischungen, die flüssige und die beiden festen Mischungen auf einer Geraden. Die Endpunkte auf den drei Dreiecksflächen entsprechen den

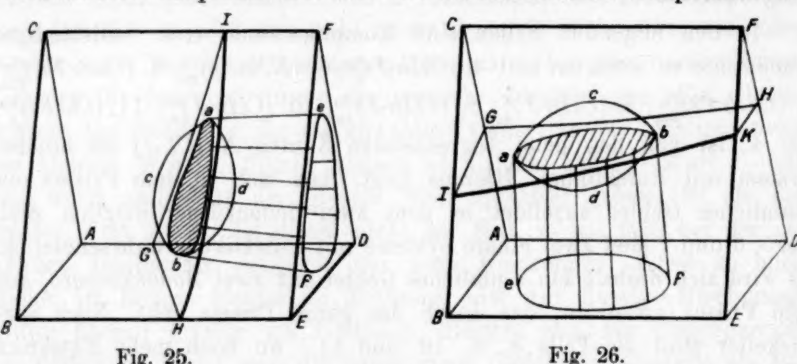


Fig. 25. Fig. 26.

festen Mischungen des Gleichgewichts, während die Flüssigkeit durch den Durchschnittspunkt der Geraden mit der Fläche GHJ dargestellt wird. Die Minimumtemperatur wird häufig im Innern der Fläche GHJ liegen, sie kann aber auch auf eine der Quadratflächen oder eine der Kanten zu liegen kommen. Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen kann man kein System angeben, wo dieser Fall mit Sicherheit auftreten wird. Es ist hierbei erforderlich, dass die drei gleichartigen Formen der doppelt ternären Salzmischung einander chemisch nahe stehen, so dass in den beiden ternären Systemen $M'(S'S''S''')$ und $M''(S'S''S''')$ vollständige Isomorphie herrscht. M' und M'' müssen einander chemisch

ferner stehen, so dass drei binäre Eutektika bei $(M'M'')S'$, $(M'M'')S''$ und $(M'M'')S'''$ vorhanden sind. Das bereits erwähnte System 8. $(ClBrJ)^{K}_{Ag}$ ähnelt diesem Typus.

Der zweite Fall zweier Bodenkörper ist durch Fig. 26 angedeutet. Er ist zu erwarten bei 12. $(BaCaPb)^{Cl_2}_{Br_2}$, 13. $(PbCaSn)^{Cl_2}_{Br_2}$, 14. $(CaSnSr)^{Cl_2}_{Br_2}$, 15. $(CaSnBa)^{Cl_2}_{Br_2}$, 16. $(Cl_2Br_2SO_4)^{Na_2}_{K_2}$, 17. $(Cl_2Br_2J_2)^{Ba}_{Pb}$. Man hat hierbei ein reziprokes Salzpaar $(M'M'')(Cl_2Br_2)$, wenn $M'M''$ gleich $BaPb$, $PbSn$, $CaSr$, $CaBa$, Na_2K_2 ist, das vollständige Isomorphie zeigt.

Das Z-Feld-fest hat eine eigentümliche Form. Es läuft von der Kante CF nach der gegenüberliegenden Quadratfläche $ABCD$. Man erhält als Gleichgewicht fest-flüssig für eine bestimmte Temperatur wie vorher wieder zwei Gebiete, von denen aber hier das eine der Kante CF und das andere der Fläche $ABCD$ benachbart ist. Die zugehörigen festen Mischungen liegen auf dieser Kante oder in dem Quadrate. Bei tieferer Temperatur berühren sich die Flüssigkeitsflächen in Kurven, die auf einer Fläche $GHJK$ liegen. Auf dieser Fläche lassen sich Flüssigkeitsisothermen konstruieren, die für verschiedene Temperaturen durch einander umschliessende Kurven dargestellt sind. Der Minimumtemperatur entspricht wieder ein Gleichgewicht zweier fester Körper mit Flüssigkeit, das sich durch eine Gerade darstellen lässt.

Die Erstarrungsvorgänge in beiden skizzierten Fällen sind ähnlich. Alle Mischungen im Prisma führen nach Ausscheidung einer festen Mischung zu einer Flüssigkeit auf den Flächen GHJ (Fig. 25) oder $GHJK$ (Fig. 26). Dann folgt die Ausscheidung einer zweiten festen Mischung, worauf unter gleichzeitiger Ausscheidung zweier Bodenkörper das Gleichgewicht sich so ändert, dass die flüssige Mischung stets auf diesen Flächen liegt, bis alles zu einer Mischung zweier fester Körper erstarrt ist. Die Flächen GHJ und $GHJK$ kann man eutektische Flächen nennen.

III. Drei Bodenkörper.

Beim Auftreten dreier Bodenkörper in doppelt ternärer Salzmischung kann man drei Fälle unterscheiden, die durch die Figg. 27, 28 und 29 dargestellt sind. In diesen Fällen gibt es unter den neun binären Mischungen drei oder vier, die vollständige Mischbarkeit in festem Zustande zeigen. Die Lage dieser Mischungen zeigen die Figuren an.

Wenn man in diesen Fällen die Tangentenebenen an die beiden Z-Felder aufsucht, erhält man drei verschiedene Gebilde, die in den drei abgegrenzten Gebieten des Prismas liegen. Die festen Phasen befinden sich auf den das Prisma begrenzenden Kanten oder Ebenen,

während die flüssigen Phasen Flächen im Innern des Prismas ergeben, die bis an die Kanten gehen oder sich vorher schliessen. Bei tiefern Temperaturen berühren sich diese Gebiete in Kurven, die auf den drei

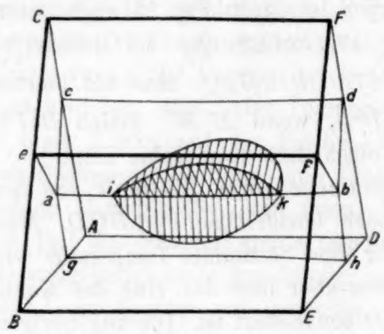


Fig. 27.

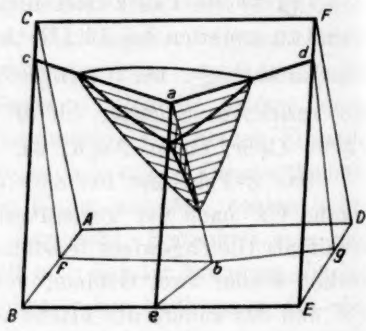


Fig. 28.

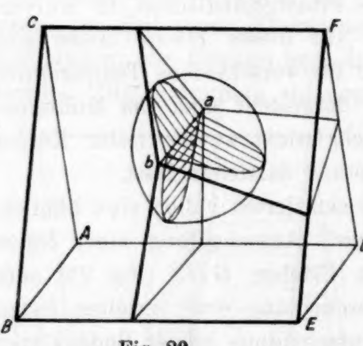


Fig. 29.

im Innern des Prismas liegenden Flächen liegen, die die Kurven ab gemeinsam haben. Auf dieser Kurve oder in einem ihrer Eckpunkte liegt auch die Minimumtemperatur des Gleichgewichts zwischen drei festen Phasen und Flüssigkeit. Die Kurve ab ist eine räumliche eutektische Kurve und stellt ein monovariantes Gleichgewicht dar. Befindet sich auf ihr eine Minimumtemperatur, so liegen die drei festen Phasen des Gleichgewichts mit dem Minimumpunkte in einer Ebene. Beim Erstarren der durch diesen Minimumpunkt dargestellten Mischung scheiden sich gleichzeitig drei feste Mischungen konstanter Zusammensetzung aus.

Das Erstarren sämtlicher Mischungen im Innern des Prismas findet bei Temperaturen statt, die der Kurve ab zukommen. Die Mischungen zeigen drei Verzögerungen in den Abkühlungskurven, entsprechend der aufeinander folgenden Ausscheidungen eines, zweier und dreier Bodenkörper.

Der durch Fig. 27 angegebene Fall ist bei 18. $(Cl_2CO_3SO_4)^{Na_2}_{K_2}$, wahrscheinlich, der durch Fig. 28 dargestellte bei 19. $(ClBrFl)^{Na}_{K}$, 20. $(BrJFl)^{Na}_{K}$ und 21. $(ClBrNO_3)^{Na}_{K}$.

IV. Vier Bodenkörper.

Besonders interessant wird sich bei doppelt ternären Salzmischungen der Fall stellen, bei dem vier Bodenkörper zu erwarten sind. Vermutlich zeigen die Salzmischungen 22. $(Cl_2Br_2J_2)^{Ca}_{Ba}$ und 23. $(Cl_2Br_2J_2)^{Cd}_{Pb}$ derartiges Verhalten.

In den Figg. 30 und 31 ist angegeben, wie die Lage der Mischungen auf den Grundflächen sein kann, und in welcher Art das Prisma hierbei in vier Teile zerlegt wird. Bei Fig. 30 kann noch durch eine Diagonalfläche eine Zerlegung in zwei räumliche Gebiete, ein Tetraeder und eine Pyramide, bewirken. In jedem dieser Gebiete bildet sich alsdann eine räumliche eutektische Linie aus *ad* und *cb*. Das Verhalten derartiger Mischungen ist durch den vorgehenden Fall dreier Bodenkörper erklärt.

Möglich ist aber auch der in Fig. 31 angegebene Fall, der zu meinem quaternären Eutektikum (*e*), einem Gleichgewicht vier fester Phasen mit einer Flüssigkeit, führt. Die vier festen Phasen sind alsdann die beiden Salze *C* und *F* und die beiden Mischungen *g* und *h*.

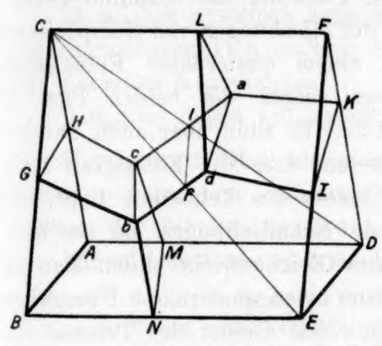


Fig. 30.

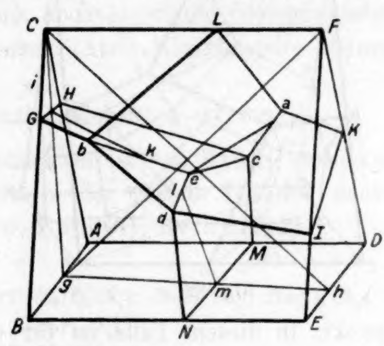


Fig. 31.

Der Punkt *e* muss innerhalb des Tetraeders *CFgh* liegen. Das Erstarren aller Mischungen in diesen Tetraedern endet in diesem invariierten Punkte, während die Mischung ausserhalb des Tetraeders *BEGH* auf den von *e* ausgehenden Geraden zu Mischungen dreier fester Körper erstarren. Vorausgesetzt ist beim Erstarren stetes Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Schmelze.

V. Fünf Bodenkörper.

Der verhältnismässig selten vorkommende Fall von fünf Bodenkörpern, vielleicht bei 24. $(SO_4Cl_2(NO_3)_2)^{K_2}_{Ag_2}$, soll nicht weiter erörtert werden.

VI. Sechs Bodenkörper.

Von Interesse ist der häufig vorkommende Fall von sechs Bodenkörpern, nämlich der sechs Salze des Systems der doppelt ternären Salzmischungen. Ich habe an anderer Stelle hierauf bereits kurz hingewiesen[1]). Die *Z*-Funktion-fest ist in diesem Falle für jede Temperatur aus den *Z*-Werten der festen Salze für diese Temperatur räumlich zu interpolieren. Ähnlich dem vorher auseinandergesetzten Falle bei reziproken Salzpaaren mit vier Bodenkörpern, kann man in verschiedener Art die sechs Eckpunkte zusammenfassen. In jedem Falle hat man aber dreimal vier Punkte, die drei Tetraedern entsprechen, in denen die *Z*-Funktion kleiner ist als bei anderer Zerlegung des Prismas. Bei Hinzunehmen der *Z*-Funktion-flüssig erhält man die Gleichgewichte fest-flüssig, und diese führen zu drei invarianten Mischungen zwischen drei Flüssigkeiten mit den vier durch die Tetraedereckpunkte dargestellten Salzen. Liegen die drei Flüssigkeiten innerhalb der drei Tetraeder, in die das Prisma zerlegt ist, so hat man für jedes Tetraeder das bekannte Verhalten der Mischungen vier Komponenten mit einem quaternären Eutektikum. Dieses zeigen die beiden Figg. 32 und 33. Es kann aber auch der Fall eintreten, dass die Flüssigkeit nicht im Innern des Tetraeders liegt, mit dessen Eckmischungen sie ein invariantes Gleichgewicht bildet. Man hat alsdann einen quaternären Übergangspunkt. In diesem Falle ist für ein gewisses Gebiet des Prismas das

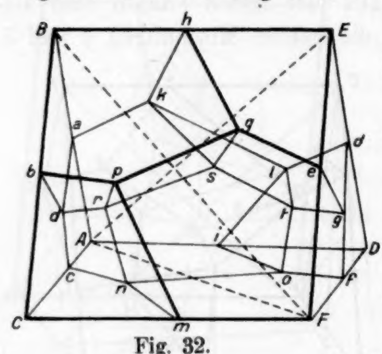


Fig. 32.

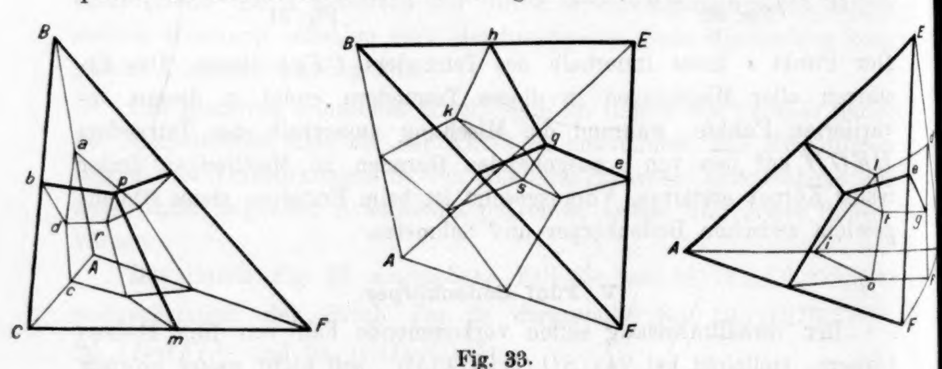


Fig. 33.

[1]) Loc. cit.

Verhalten durchaus dem von Mischungen dreier Stoffe mit einem Übergangspunkt ähnlich.

Sechs Bodenkörper treten vermutlich bei den Salzmischungen 37) $(Ca, Ba)(Cl_2, J_2, SO_4)$ und andern auf.

Ein weiteres Eingehen würde hier zu weit führen.

VII. Mehr als sechs Bodenkörper.

Es wird sehr viele Systeme geben mit mehr als sechs verschiedenen Bodenkörpern. Die Gesetze sind leicht zu übersehen, wenn man das vorhergehende sinngemäss anwendet. Betrachtet man, wie anfangs erwähnt, auch H_2O und HCl als Salze $M_2'S'$ und $M'S''$, so ist bereits ein Fall dieser Art von Schreinemakers untersucht, nämlich das Gleichgewicht $(Ba, H_2, Na_2)(Cl_2, O)$ bei 30°. Man hat in diesem Falle eine ganze Anzahl Verbindungen der Komponenten. Schreinemakers führt seine Darstellung auf eine vierseitige Pyramide zurück und kommt dann nebenher auch zu einem allerdings schiefwinkligen Prisma. Bei Darstellung mit einem rechtwinkligen Prisma gewinnt die Darstellung an Deutlichkeit.

In solchen Systemen kann es auch noch invariante Gleichgewichte mit Übergangspunkten anderer Art geben. Auch Mischkristalle können das Verhalten komplizieren.

Auf alles dieses soll später einmal eingegangen werden.

Die Literatur über binäre Salzschmelzen ist von Bruni und Sandonnini vorzüglich zusammengestellt in der Tabelle 148 der neuen Auflage der Tabellen von Börnstein, Landolt, Roth (1912).

Hinzufügen liesse sich noch:

Arndt, Ber. d. d. chem. Ges. 1907, 422: $Ca(O, Cl_2)$; $Sr(O, Cl_2)$; $Ba(O, Cl_2)$.
Auger, Compt. rend. **149**, 851 (1909): $Sn(Br_4, J_4)$.
Beck, Metall. 1908, 514: $(BaSr)Fl_2$; $(CaMg)Fl_2$.
Brearley u. Moorwood, Metall. 1907, 382: $(Na_2K_2)CO_3$; $K_2(Cl_2CO_3)$.
van Eyk in Roozebooms Phasenlehre, 1904, 2. Heft, 233: $(Na, Tl)NO_3$.
Guthrie, Phil. Mag. [5] **17**, 462: $(K_2, Pb)(NO_3)_2$.
van Klooster, Zeitschr. f. anorg. Chemie **69**, 155 (1910): $Na_2(WO_4 . SrO_3)$ $Na(RO_3)BO_2$.
Ruff, Ber. d. d. chem. Ges. 1909, 3, 42, 4029: $Sb(Cl_5 . Fl_5)$.
Schott, Schmelzverbindungen, Braunschweig 1881.

Neu hinzugekommen ist eine Reihe von Untersuchungen von Sandonnini, Calcagni, Marotta, Mancini, Parravano, Amadori und de Cesaris (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma), ferner:

Truthe, Zeitschr. f. anorg. Chemie **76**, 137 (1912).
Schobert u. Flach, Dissertationen, Leipzig 1912.
Jänecke, Zeitschr. f. anorg. Chemie **80**, 1 (1912).

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Beziehungen zwischen Gewichtsprozenten und Molekülprozenten bei reziproken Salzpaaren auseinandergesetzt und eine neue Darstellung bezogen auf Gewichtsverhältnisse gegeben.

2. Die Gleichgewichtsverhältnisse fest-flüssig bei reziproken Salzpaaren wurden unter Benutzung der Z-Funktion bei einem, zwei, drei, vier, fünf und mehr Bodenkörpern auseinandergesetzt.

3. In allen Fällen wurden Beispiele angeführt von Salzmischungen, die voraussichtlich das angegebene Verhalten zeigen werden.

4. Die Gleichgewichte für doppelt-ternäre Salzmischungen $(M'M''M''')(S'S'')$ oder $(M'M'')(S'S''S''')$ für einen bis sechs und mehr Bodenkörper wurden in ähnlicher Weise kurz auseinandergesetzt.

Hannover, Königliche Technische Hochschule,
im Mai 1912.

Die Löslichkeitsisothermen 25° der Erdalkalinitrate in Wasser-Alkoholgemischen.

Von

J. D'Ans und R. Siegler.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 12.)

Die Untersuchung der Löslichkeiten der drei Erdalkalinitrate in Wasser-Alkoholgemischen ergab uns drei für analoge ternäre Systeme recht charakteristische Typen von Löslichkeitsisothermen.

1. Das Baryumnitrat bildet weder mit Wasser, noch mit Alkohol binäre Verbindungen. In Wasser ist es mässig, in Äthylalkohol fast ganz unlöslich, und so ist die Gestalt seiner Löslichkeitsisotherme eine kontinuierlich mit steigendem Alkoholgehalt der Lösung fallende Kurve.

2. Das Strontiumnitrat bildet mit Wasser eine binäre Verbindung $Sr(NO_3)_2 . 4H_2O$, die einen Umwandlungspunkt in das wasserfreie Salz bei 31·3° hat. Ein Alkoholat bildet das Strontiumnitrat nicht. Bei 25° ist in wasserreichen Lösungen das Hydrat, in alkoholreichen das Anhydrid beständig.

Die Isotherme besteht somit bei 25° aus zwei Ästen.

3. Das Calciumnitrat bildet dagegen binäre Verbindungen sowohl mit Wasser, $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$, als auch mit dem Äthylalkohol, $Ca(NO_3)_2 . 2C_2H_5OH$. Die Isotherme bei 25° besteht aus drei Ästen. Zwischen den stabilen Existenzgebieten des Hydrats und des Alkoholats schiebt sich noch ein kleines Gebiet von stabilen Lösungen ein, die als Bodenkörper das wasserfreie Calciumnitrat haben.

Dieser Fall ist für analoge ternäre Systeme, die aus Wasser, einem Salz und einem Alkohol bestehen, typisch. Aber für diesen ist, soweit wir wissen, noch kein Beispiel bekannt[1]).

Die Bestimmung der Löslichkeiten.

Die Wasser-Alkoholgemische wurden mit dem betreffenden Bodenkörper so lange gerührt, bis Gleichgewicht erreicht war. Der Thermostat

[1]) Es fehlt auch noch ein Beispiel für analoge ternäre Systeme, bei dem eine ternäre Verbindung Salz-Hydrat-Alkoholat auftritt. In der Literatur finden sich mehrere solcher ternärer Verbindungen verzeichnet, so z. B. L. de Bruyn, Rec. Trav. Chim. 11, 112 (1892).

war auf 25 ± 0·05° eingestellt. Die Proben wurden mittels kleiner Pipetten entnommen und gewogen. Bei den hochkonzentrierten und stark viskosen Lösungen, wie sie namentlich beim Calciumnitrat auftraten, waren die Bestimmungen recht schwierig auszuführen und erforderten viel Geduld.

Die Löslichkeiten wurden nach zwei Methoden ermittelt.

1. Synthetisch-analytisch. Synthetisch wurde das Gemisch Alkohol-Wasser hergestellt, die gelöste Menge Salz dann analytisch bestimmt. Diese Methode eignet sich besonders für Lösungen, deren Bodenkörper eine einfache Verbindung ist. Bei binären Verbindungen (Hydraten) ist sie schliesslich auch anwendbar, nur werden hier die Versuchsfehler grösser.

2. Rein analytisch haben wir die Löslichkeit für eine grosse Reihe von Lösungen bestimmt. Besonders war bei den Lösungen des $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$ und bei denen des Alkoholats, das sich nicht genügend von seiner Mutterlauge befreien liess, eine Totalanalyse eine fast nicht zu umgehende Notwendigkeit. Die Bestimmungen von Wasser, Alkohol und Salz nebeneinander wurden nach einer von uns eigens für diese Untersuchungen ausgearbeiteten Methode ausgeführt[1]), die uns sehr befriedigende Ergebnisse geliefert hat. Was wir von unserer Methode verlangten war: Bestimmung von Salz, Alkohol und Wasser nebeneinander in einer einzigen kleinen Probe von 0·5—2 g. Zwei Grössen genügen eigentlich zur Berechnung der Zusammensetzung, die dritte Bestimmung (des Alkohols) dient zur Kontrolle.

Das Prinzip der Methode ist folgendes: Alkohol und Wasser werden von einer gewogenen Probe der Lösung verdampft und das Wasser mittels K_2CO_3 in einem U-Rohre aufgefangen; der Alkohol kann eventuell noch mittels $CaCl_2$ und H_2SO_4 absorbiert werden. Gewogen wird nach vollkommener Verdampfung der Salzrückstand, das vom K_2CO_3 aufgenommene Wasser, eventuell auch der durch $CaCl_2$ und H_2SO_4 aufgenommene Alkohol.

Um die Resultate einwandfrei zu gestalten, muss der bei der Destillation durch den Apparat geleitete Luftstrom zunächst über K_2CO_3, das eine Kleinigkeit Wasser enthält, streichen, um die Wasserverluste des U-Rohrs — in dem das Wasser zur Wägung gebracht wird — möglichst zu kompensieren. Diese Wasserverluste sind durch die, wenn auch sehr kleine, so doch merkliche, Wasserdampftension des Kaliumcarbonathydrats bedingt. Zwischen U-Rohr mit dem K_2CO_3 und dem

[1]) Ausführlicher in der Dissertation von R. Siegler. Darmstadt 1909.

Rohr zur Absorption des Alkohols wurde der Gasstrom durch CaH_2 von allem Wasserdampf befreit.

Die Bestimmungen waren in der Zeit von etwa zwei Stunden ausführbar.

Baryumnitrat.

Vom Baryumnitrat scheinen stabile Hydrate nicht beständig zu sein. Über ein kristallwasserhaltiges Baryumnitrat, $Ba(NO_3)_2 . 2H_2O$ findet sich nur eine recht unbestimmte Angabe von Hirzel[1]), der es einmal zwischen 0 und 10° in farblosen Würfeln aus gesättigter Lösung erhalten hat.

Die Löslichkeit des Baryumnitrats in Wasser-Alkoholgemischen ist von Gerardin[2]) untersucht worden. Zahlenangaben fehlen.

Wir haben die Löslichkeiten nach der synthetisch-analytischen Methode bestimmt. Der Gehalt der Lösungen an $Ba(NO_3)_2$ wurde durch Wägung des Verdampfungsrückstands direkt ermittelt. Bei hohen Alkoholkonzentrationen wurde das $Ba(NO_3)_2$ in Sulfat übergeführt und als solches gewogen. Zur Analyse wurden je nach dem Salzgehalt 1—10 g Lösung angewandt.

Die gefundenen Werte[3]) sind die folgenden:

	% C_2H_5OH im Lösungsmittel[4])	% C_2H_5OH in der Lösung	$Ba(NO_3)_2$ in der Lösung	in 100 Mol. Mole $Ba(NO_3)_2$	C_2H_5OH	H_2O
1	0	0	9.55[5])	0.72	—	99.28
2	10.25	9.5	7.63	0.59	4.16	95.25
3	18.6	17.5	6.02	0.49	8.16	91.34
4	25.05	23.7	5.25	0.45	11.51	88.05
5	40.2	38.8	3.53	0.33	20.77	78.91
6	58.0	57.0	1.85	0.20	35.10	64.70
7	78.7	78.2	0.62	0.082	58.95	40.98
8	90.1	89.9	0.18	0.027	78.05	21.92
9	99.4[6])	99.39	0.005	0.008	98.47	1.52

Diese Zahlen sind in Fig. 1 eingetragen. In Fig. 2 sind die obigen Werte, die auf die Summe der Moleküle = 100 umgerechnet sind, eingetragen.

---

[1]) Zeitschr. f. Pharm. 1854, 49; J. B. 1854, 324.

[2]) Ann. Chim. Phys. [4] 5, 129 (1865).

[3]) Gefundene Werte auf 0.05 abgerundet.

[4]) In dem zur Lösung angewandten Gemisch von H_2O und C_2H_5OH.

[5]) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Phys.-chem. Tabellen. S. 524. Für 25° graphisch interpoliert auf 100 g H_2O 10.4 g $Ba(NO_3)_2$ ergibt umgerechnet 9.42% $Ba(NO_3)_2$. C. L. Parsons und H. P. Corson, Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1383—1387 (1910), fanden auf 100 g H_2O 10.30 g $Ba(NO_3)_2$.

[6]) Nach dem spezifischen Gewicht enthielt unser absoluter Alkohol 0.6% H_2O, nach unserer Methode analysiert ergab sich ein Gehalt von 0.71 und 0.68% H_2O.

Strontiumnitrat.

Wie in der Einleitung schon kurz bemerkt, besteht die Löslichkeitskurve des Strontiumnitrats in Gemengen von Wasser und Alkohol bei 25° aus zwei Ästen. In wasserreichen Lösungen ist beständiger Bodenkörper das $Sr(NO_3)_2.4H_2O$, in alkoholreichen das Anhydrid $Sr(NO_3)_2$.

Ein Umwandlungspunkt:

$xSr(NO_3)_2.4H_2O \rightleftarrows (x-y)Sr(NO_3)_2 + [4xH_2O + ySr(NO_3)_2]$-Lösung, lässt sich aus der von Mulder[1]) bestimmten Löslichkeitskurve des Strontiumnitrats zu etwa 31·3° festlegen.

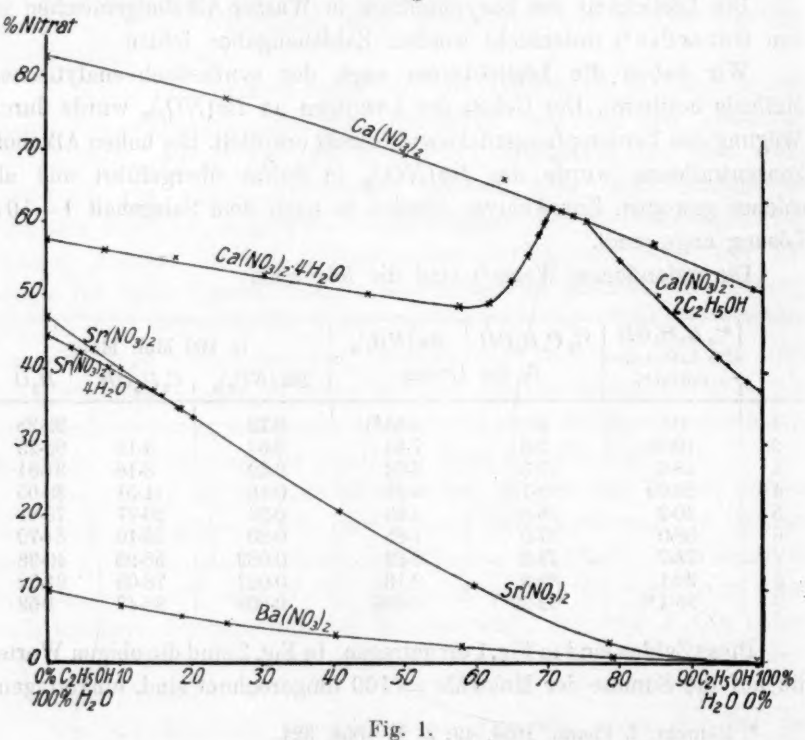


Fig. 1.

Die Bestimmung der Löslichkeiten für die Teilisotherme des wasserfreien $Sr(NO_3)_2$ wurde synthetisch-analytisch ausgeführt. Neben den stabilen wurden auch einige metastabile Punkte bestimmt. Um hierzu die Lösungen frei von $Sr(NO_3)_2.4H_2O$-Keimen zu haben, wurden sie zunächst einige Zeit auf etwa 50° erwärmt.

Bestimmt wurden die folgenden Löslichkeiten:

[1]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen. S. 571.

	% C_2H_5OH des Lösungsmittels	% C_2H_5OH in der Lösung	% $Sr(NO_3)_2$ in der Lösung	in 100 Mol. Mole $Sr(NO_3)_2$	C_2H_5OH	H_2O
11	99·4	99·38	0·02	0·004	98·49	1·52
10	79·2	77·15	2·60	0·44	59·57	39·99
9	59·9	53·6	10·5	1·54	36·28	62·17
8	40·65	32·35	20·5	2·83	20·53	76·63
7	20·6	13·8	33·2	4·62	8·81	86·58
6	18·80	12·35	34·3	4·78	7·91	87·29
5	16·25	10·45	35·7	4·99	6·70	88·30
4	15·05	9·5	36·7	5·16	6·14	88·70
3	10·0	6·0	40·05	5·70	3·94	90·35
2	6·0	3·45	42·7	6·17	2·30	91·54
1	0	0	46·6	6·92	—	93·07

Auch für den Ast mit $Sr(NO_3)_2 . 4 H_2O$ als Bodenkörper wurde die synthetisch-analytische Bestimmungsart angewendet. Bei der Berechnung der Löslichkeiten muss das mit dem $Sr(NO_3)_2$ in Lösung gegangene Wasser berücksichtigt werden. Das angewandte $Sr(NO_3)_2 . 4 H_2O$ enthielt 25·10% (ber. 25·42%) Wasser.

Die gefundenen Werte sind die folgenden:

	% C_2H_5OH des Lösungsmittels angew.	ber.	% C_2H_5OH der Lösung	% $Sr(NO_3)_2$ der Lösung	in 100 Mol. Mole $Sr(NO_3)_2$	C_2H_5OH	H_2O
17	0	0	0	44·25[3])	6·32	—	93·67
16	4·0	3·00	1·7	42·8	6·13	1·13	92·74
15	6·0	4·5	2·6	42·1	5·97	1·71	92·33
14	10·8	8·3	4·95	40·4	5·72	3·23	91·05
13	16·0	12·75	7·95	37·6	5·27	5·14	89·60
12	— [1])	18·0	11·75	34·7	4·83	7·54	87·63
11	20 [2])	18·8	12·35	34·3	4·78	7·91	87·29

Die beiden Löslichkeiten wurden nach unserer Methode rein analytisch bestimmt. Die Grenzlösung mit den beiden Bodenkörpern $Sr(NO_3)_2$ und $Sr(NO_3)_2 . 4 H_2O$ ist nach vorliegenden Bestimmungen für 25° bei 12·35% C_2H_5OH und 34·3% $Sr(NO_3)_2$ anzunehmen.

Von Rose[4]) liegt eine Bestimmung der Löslichkeit von $Sr(NO_3)_2$

[1]) Aus einer metastabilen Lösung des Anhydrids nach Impfen mit $Sr(NO_3)_2 . 4 H_2O$ erhalten.

[2]) Lösungsmittelgemenge mit 25 oder 30% Alkohol ergaben nach Zusatz einer genügenden Menge des Bodenkörpers einen Salzgehalt von 34·3%, ganz entsprechend einer Lösung, die mit 20%igem Alkohol angesetzt worden war.

[3]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, S. 571, für 25° graphisch interpoliert auf 100 g H_2O 79·0 g $Sr(NO_3)_2$ ergibt umgerechnet 44·1% $Sr(NO_3)_2$. C. L. Parsons und H. P. Corson, loc. cit. S. 1337—1389, fanden auf 100 g H_2O 79·27 g $Sr(NO_3)_2$.

[4]) Pogg. Ann. **110**, 296 (1860), s. a. Hill, Pharm. Journ. [3] **19**, 420 (1888); J. B. 1888, 551.

in Wasser-Alkoholgemischen vor. Er fand für Zimmertemperatur und 99%igen Alkohol 0·012% $Sr(NO_3)_2$ in 100 g Alkohol + Wasser.

Unsere Bestimmungen ergeben die in Fig. 1 und 2 gezeichneten Löslichkeitskurven.

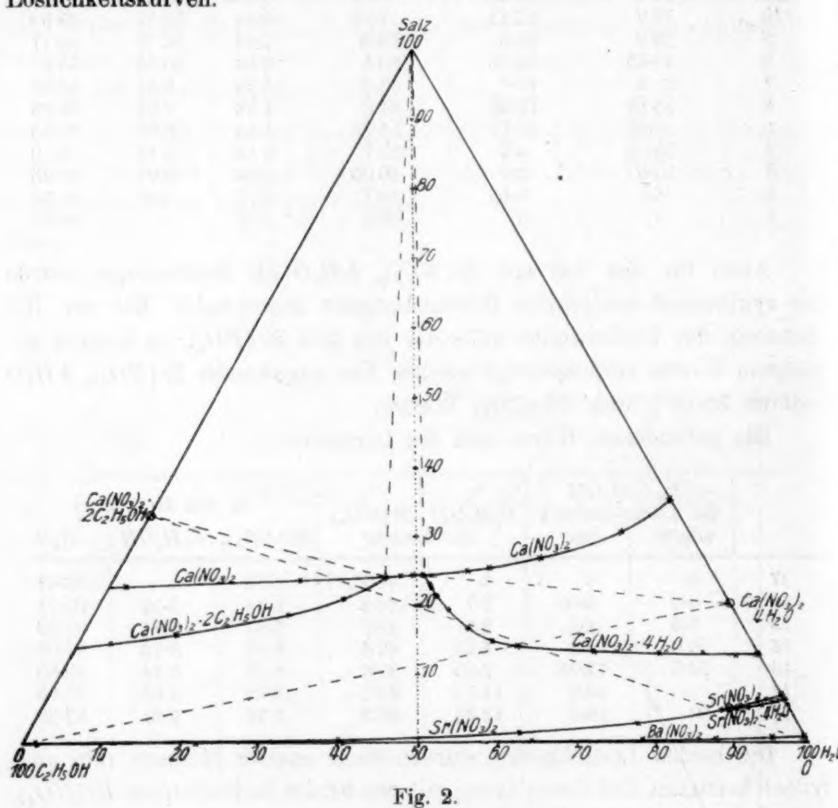


Fig. 2.

Calciumnitrat.

Über die Löslichkeit des Calciumnitrats in Wasser sind nur wenige Daten bekannt[1]). Das Hydrat $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$ hat einen Schmelzpunkt nach Pickering bei 42·4°, nach Richards bei 42·7°[2]). Nach diesen Angaben scheint das $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$ eine rückläufige Löslichkeitskurve zu besitzen. Der Umwandlungspunkt des Tetrahydrats in ein niederes Hydrat oder in das Anhydrid ist nicht bekannt.

Wir haben den Schmelzpunkt thermometrisch zu bestimmen ver-

[1]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, S. 528.

[2]) Siehe auch Tilden, Journ. Chem. Soc. **45**, 409; J. B. 1884, 178, der auch den Schmelzpunkt eines $Ca(NO_3)_2 . 6H_2O$ zu 26·4° angibt.

sucht und fanden 42·89 ± 0·03°. Das angewandte $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$ enthielt 69·525% $Ca(NO_3)_2$, ber. 69·49%.

Andere stabile Hydrate sind nicht bekannt. Aus den Dissociationstensionen folgert Lescoeur auf die Existenz der Hydrate $4H_2O$, $3H_2O$[1]), $2H_2O$. Bei unsern Bestimmungen haben wir ausser dem Tetrahydrat das Auftreten eines andern Hydrats nicht beobachten können.

$Ca(NO_3)_2$ gibt mit Äthylalkohol eine Doppelverbindung, die schon von Th. Graham[2]) entdeckt worden ist. Er erteilte ihr die Formel $2Ca(NO_3)_2 . 5C_2H_5OH$. Wir haben das Alkoholat beim Abkühlen einer gesättigten Lösung des Anhydrids in 99·4%igem Alkohol in schönen, seidenglänzenden Kriställchen erhalten. Diese wurden abgesaugt und im Vakuumexsikkator über $Ca(NO_3)_2$ getrocknet. Nach fünf Tagen ergab die Analyse:

63·28% $Ca(NO_3)_2$, ber. 64·06% für $Ca(NO_3)_2 . 2C_2H_5OH$,

noch einen halben Tag über H_2SO_4 getrocknet:

64·26% $Ca(NO_3)_2$

Wir erteilen demnach dem Alkoholat die Zusammensetzung:

$$\underline{Ca(NO_3)_2 . 2C_2H_5OH.}$$

Andere Alkoholate oder eine ternäre Verbindung, die Kristallalkohol und Kristallwasser gleichzeitig enthält, wurden nicht beobachtet.

Sowohl im Gebiete des Hydrats $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$ als auch des Alkoholats treten Lösungen auf, in denen das Verhältnis des (anhydrischen) Salzes zu Wasser, bzw. Alkohol grösser ist als im Bodenkörper. Um diese Lösungen zu realisieren, wurden zu den gesättigten Lösungen der binären Verbindungen in der reinen dritten Komponente steigende Mengen von wasserfreiem $Ca(NO_3)_2$ zugegeben und mit dem entsprechenden Bodenkörper in genügender Menge versetzt. Neben dieser Methode wurde auch die folgende benutzt: Geeignete metastabile Lösungen des wasserfreien $Ca(NO_3)_2$, die gegenüber den Bodenkörperlösungen des Hydrats oder Alkoholats übersättigt sind, wurden mit Hydrat, bzw. Alkoholat geimpft. Nachdem durch einige Bestimmungen die Isotherme in groben Zügen bekannt war, war es unschwer, aus dieser die geigneten Ausgangslösungen abzuleiten.

Die Löslichkeiten wurden teils synthetisch-analytisch, teils durch Ausführung einer Totalanalyse (mit *a* gekennzeichnet) bestimmt. Dass beide Methoden recht zuverlässige Ergebnisse liefern, ersieht man recht

---

[1]) D. Gernez erwähnt ein offenbar metastabiles $Ca(NO_3)_2 . 3H_2O$, Compt. rend. **149**, 81 (1909).

[2]) Phil. Mag. and Annals J. **4**, 265, 321 (1828).

schön aus der Löslichkeitskurve des $Ca(NO_3)_2$, bei welcher die nach den zwei verschiedenen Methoden ermittelten Werte trotz der grossen experimentellen Schwierigkeiten einen glatten Kurvenzug ergaben.

Die nachfolgenden Werte wurden ermittelt:

Löslichkeiten des Hydrats.

	% C_2H_5OH des Lösungsmittels[1])		% C_2H_5OH	% $Ca(NO_3)_2$	in 100 Mol. Mole		
	angew.	ber.	der Lösung		$Ca(NO_3)_2$	C_2H_5OH	H_2O
1	0	0	0	57·5[4])	12·92	—	87·08
2	18·3	8·1	3·5	56·1	12·83	2·89	84·28
3	39·2	18·0	8·1	55·2	13·18	6·86	79·95
4	59·2	30·0	14·1	52·9	13·11	12·50	74·40
5	80·4	44·8	22·3	50·2	13·20	20·92	65·86
6	99·4	57·7	29·4	49·0	13·98	29·90	56·13
7	*a* 99·4[2])	61·9	31·1	49·7	14·83	33·09	52·08
8	*a* 99·4[2])	65·1	31·2	52·0	16·46	35·20	48·34
9	*a* 99·4[2])	67·3	29·5	56·2	19·27	36·02	44·70
10	*a* 60·1[3])	68·8	28·3	58·9	21·32	36·48	42·20
11	*a* 60·1[3])	69·4	27·8	60·0	22·20	36·61	41·19
12	*a* 60·1[3])	69·5	27·3	60·7	22·73	36·43	40·83
13	*a* 60·1[3])	70·4	26·5	62·3	24·12	36·57	39·31

Löslichkeiten des Alkoholats.

	% C_2H_5OH des Lösungsmittels	% C_2H_5OH	% $Ca(NO_3)_2$	in 100 Mol. Mole		
		der Lösung		$Ca(NO_3)_2$	C_2H_5OH	H_2O
18	*a* 98·1	60·2	38·6	14·64	81·82	3·94
17	*a* 94·1	54·6	41·9	15·62	72·51	11·85
16	*a* 85·5	42·5	50·97	18·85	56·66	24·49
15	*a* 80·5	35·8	55·3	20·94	48·26	30·80
14	*a* 75·3	29·9	60·28	23·52	41·60	34·88

Für 0° wurde gefunden 99·1% Alkohol im Lösungsmittelgemenge: 32·0% $Ca(NO_3)_2$.

---

[1]) % C_2H_5OH des angewandten Lösungsmittelgemenges, ber. % C_2H_5OH des Lösungsmittelgemenges in der Lösung.

[2]) Durch Zugabe von $Ca(NO_3)_2$ erreicht.

[3]) Von einer metastabilen Lösung des $Ca(NO_3)_2$ ausgehend durch Impfen erreicht. Steigende Mengen des Bodenkörpers $Ca(NO_3)_2$ waren in der Ausgangslösung enthalten.

[4]) F. K. Cameron und W. O. Robinson [Journ. Phys. Chem. 11, 273—78; Ch. C. 1907, II, 1481] fanden für 25° 139·3 g $Ca(NO_3)_2$ auf 100 g H_2O oder 58·2% $Ca(NO_3)_2$.

Löslichkeiten des Anhydrids.

	$\%$ C_2H_5OH des Lösungsmittels	$\%$ C_2H_5OH der Lösung	$\%$ $Ca(NO_3)_2$ der Lösung	in 100 Mol. Mole $Ca(NO_3)_2$	C_2H_5OH	H_2O
19 (metastabile Lösungen)	0	0	82·5	34·89	—	56·90
20	25·1	5·8	77·0	30·24	8·25	61·52
21	50·1	15·2	69·52	26·45	20·64	52·91
22	60·1	20·4	66·08	25·12	27·59	47·29
23	*a* 63·9	22·4	64·94	24·99	30·78	44·25
	a 70·4	26·5	62·3	24·12	36·57	39·31
24	*a* 72·0	27·39	61·96	24·14	38·04	37·81
25	73·4	28·5	61·15	23·80	39·56	36·64
	a 75·3	29·9	60·3	23·52	41·60	34·88
26 (metastabile Lösgn.)	*a* 84·9	35·9	57·7	23·66	52·49	23·84
27	*a* 99·1	48·1	51·4	22·65	75·60	1·76

Zur Bestimmung der metastabilen Lösungen des $Ca(NO_3)_2$ wurden kleine Bomben mit den Lösungsmittelgemengen und einem Überschuss an $Ca(NO_3)_2$ beschickt, zugeschmolzen und auf höhere Temperatur erhitzt, um Keime von $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$ zu zerstören. Dann wurden die Gläser im Thermostaten bei 25°, nach anfänglich öfterem Schütteln, sich selbst überlassen, bis sich der Bodenkörper genügend abgesetzt hatte.

Die gefundenen Werte der Löslichkeiten sind in Fig. 1, bzw. Fig. 2 eingetragen und ergeben uns das recht charakteristische Bild der Löslichkeitsisotherme 25° des Calciumnitrats in Äthylalkohol-Wassergemischen.

Im Dreieckdiagramm sind ohne weiteres die Gebiete der gesättigten Lösungen für Hydrat und Alkoholat erkennbar, in beiden Diagrammen die grosse Ausdehnung der bestimmten metastabilen Gebiete des $Ca(NO_3)_2$.

Auf einen Unterschied der Löslichkeitskurve des $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$ in Fig. 1 und 2 sei hier aufmerksam gemacht; in Fig. 1 hat sie ein Minimum, in Fig. 2 steigt sie kontinuierlich an. Die Gestalt der Isothermen ist von der Einheit, in der wir die Löslichkeiten ausdrücken, abhängig, und dies ist bei einer Diskussion der sonst ganz einfachen Diagramme, auf die hier verzichtet werden kann, wohl zu berücksichtigen.

Löslichkeit der drei Erdalkalinitrate in einigen organischen Flüssigkeiten.

Es wurden noch einige Löslichkeitsbestimmungen in Homologen des Äthylalkohols in Aceton, Äther und Acetaldehyd ausgeführt, und zwar wurden nur technisch reine Alkohole genommen, denen also vor allem noch ein kleiner Wassergehalt von einigen Zehntelprozenten anhaftet.

	% Anhydrid in der Lösung bei 25°		
	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$Ca(NO_3)_2$
Wasser	9·55	46·61[1])	82·5[1])
Methylalkohol	0·50	1·26	65·5[1])
Äthylalkohol	0·005	0·02	52[1])
Propylalkohol	—	0·02	36·5
i-Butylalkohol	—	0·01	25
Amylalkohol	—	0·003[2])	13·3
Aceton[3])	0·005	0·02	58·5
Äther	sehr klein		
Paracetaldehyd	nicht bestimmbar		

Die Regelmässigkeiten der Löslichkeiten der Erdalkalinitrate in den Alkoholhomologen [speziell bei $Ca(NO_3)_2$] sind ohne weiteres erkennbar.

Der grosse Unterschied der Löslichkeiten der Erdalkalinitrate in den Alkoholen wird in der analytischen Chemie zur Trennung des Strontiums (und Baryums) vom Calcium benutzt[4]). Die Fehler, welche durch die kleine Löslichkeit des Strontiumnitrats in Äthylalkohol bedingt sind, sucht H. Rose[5]) durch Anwendung eines Gemisches von Alkohol und Äther, Browning[6]) durch Benutzung von Amylalkohol zu umgehen.

[1]) Metastabile Lösungen, Bodenkörper das betr. Anhydrid.

[2]) P. E. Browning (Am. Journ. Chem. Sc. **43**, 50) findet etwa 0·004%.

[3]) Qualitative Angaben über die Löslichkeiten bei Eidmann, Dissertation Giessen 1899.

[4]) Stromeyer, Unters. über die Mischungen der Mineralkörper, I, 196, Göttingen 1821.

[5]) Pogg. Ann. **110**, 292—308 (1860); Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie **32**, 189—194 (1893).

[6]) Loc. cit. und **44**, 459; J. B. 1892, 2533.

Darmstadt, Chem. Institut der technischen Hochschule.

Schmelzkurven stabiler und instabiler Kristallformen.

Von

F. Körber.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 10. 12.)

Da die Fläche des thermodynamischen Potentials, der ζ-Funktion, einer total instabilen Kristallform im ganzen Zustandsfelde der zu ihr stabilen Form stets über der ζ-Fläche dieser stabilen Phase liegen muss, muss deren Schmelzkurve die der instabilen Form vollständig umschliessen. Nach G. Tammann[1]) ist es nun wahrscheinlich, dass eine Form dann total instabil ist, wenn das Volumen der instabilen Form bei kleinen Drucken grösser ist, als das der stabilen. Bei solchen Stoffen werden sich also voraussichtlich die Schmelzkurven der stabilen und instabilen Form nicht schneiden.

Bei Inangriffnahme dieser Arbeit lagen Schmelzpunktsbestimmungen einer instabilen Form bei höherem als Atmosphärendruck beim Menthol vor. George A. Hulett[2]) hatte die Schmelzkurven der bei 42·5° schmelzenden stabilen und der bei 36·5° schmelzenden instabilen Modifikation bis 300 Atm. durch direkte Beobachtung des Schmelzens in einer starkwandigen Kapillare bestimmt. Die beiden Schmelzkurven verlaufen im Beobachtungsgebiet innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche parallel. Während der Ausführung der unten mitgeteilten Versuche erschien eine Arbeit von W. Wahl[3]), in der die Resultate einer Untersuchung über die Schmelzkurven der stabilen und der instabilen Form der Bibrompropionsäure mitgeteilt werden. Diese sind ebenfalls durch direkte Beobachtung des Schmelzens, bzw. Kristallisierens des Stoffes zwischen gekreuzten Nikols unter Anwendung von Glasfenstern im Druckapparat gewonnen worden. Sie sind bis 1000 kg/qcm ausgedehnt worden. Wahl findet eine deutliche Divergenz der geradlinig verlaufenden Schmelzkurven mit steigendem Druck, derart, dass sich die nach negativen

[1]) Göttinger Nachr., math.-phys. Kl. 1911, 353.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 28, 668 (1899).
[3]) Phil. Trans. Series A 212, 140 (1912).

Drucken verlängerten Schmelzkurven beim absoluten Nullpunkt der Temperatur und — 17000 kg / qcm schneiden.

Um das Beobachtungsmaterial über die Schmelzkurven instabiler Formen zu erweitern, wurden die Schmelzkurven der stabilen und instabilen Formen bei Stoffen zu bestimmen gesucht, für die auch im Druckapparate bei Anwendung mehrerer Gramm Substanz die Bildung der instabilen Form und eine zur Schmelzpunktsbestimmung ausreichende Beständigkeit derselben zu erwarten war.

Da bei den untersuchten Stoffen die instabile Form unter Atmosphärendruck ein grösseres Volumen als die stabile hat, ist nach oben erwähnter Regel für diese Stoffe zu erwarten, dass sich die Schmelzkurven der verschiedenen Formen nicht schneiden. Da aber nur ein kleines Stück der Schmelzkurve bis etwa 3000 kg / qcm der Messung zugänglich ist, lässt sich die Frage, ob sich die Schmelzkurven der stabilen und instabilen Formen nicht schneiden, nicht mit Sicherheit beantworten. Die Kenntnis des Verlaufs der Schmelzkurven in dem der Untersuchung zugänglichen Bereich wird aber Schlüsse darüber ermöglichen, ob bei höhern Drucken ein Konvergieren der Schmelzkurven zu einem Schnittpunkte zu erwarten ist oder nicht.

Experimenteller Teil.

Die Bestimmung der Schmelzkurven der stabilen und instabilen Formen wurde versucht bei Acetamid, Phtalid, amidokrotonsaurem Äthyl, Monochloressigsäure und $Na_2S_2O_3 . 5 H_2O$. Es wurde die von G. Tammann[1]) angegebene und schon mehrfach zur Ermittlung von Schmelzkurven benutzte Methode der Bestimmung von pT-Linien angewandt. Etwa 4 g der zu untersuchenden Substanz wurden in einem kleinen Glasröhrchen in die durch dünne Stahlkapillaren mit dem Druckapparat verbundene druckfeste Versuchsbombe aus Stahl eingeführt. Der neben dem Glasgefässe frei bleibende Raum wurde mit Quecksilber gefüllt. Um ein Aufsteigen des geschmolzenen Stoffes in die Stahlkapillare zu vermeiden, wo er bei der Kristallisation eine Verstopfung derselben hervorgerufen hätte, wurde das Glasgefäss mit der Öffnung nach unten in die Bombe eingeführt. Zwischen der Stahlbombe und der mit Ricinusöl gefüllten Presse war ein mit Quecksilber gefülltes U-Rohr aus Stahl eingefügt, um eine Vermischung des zu untersuchenden Stoffes mit dem Ricinusöl zu vermeiden. Vor dem Zusammensetzen wurden alle Teile des Apparats, auch die Kapillaren, mit Quecksilber, bzw. Öl ge-

[1]) Göttinger Nachr., math.-phys. Kl. 1912 und Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 187 (1912).

füllt, um den Einschluss grösserer Mengen Luft in dem Apparate zu vermeiden. Die Erwärmung der Bombe mit dem zu untersuchenden Stoff wurde in einem Öl- oder Wasserbade vorgenommen, das ständig stark gerührt wurde.

Die Temperaturmessung geschah mit einem in 0·2° geteilten, mit der Normalskala der physikalisch-technischen Reichsanstalt verglichenen Thermometer, dessen Kugel, gegen das Bad durch Asbestpapier abgeschlossen, dicht an die Bombe angelegt wurde. Von besonderer Wichtigkeit war die Wahl der Erwärmungsgeschwindigkeit. Diese durfte nicht zu gross sein, damit die Temperatur im Innern der Bombe nicht wesentlich gegen die der Badflüssigkeit zurückblieb. Mehrere Versuche, bei denen nur die Erwärmungsgeschwindigkeit verändert wurde, während alle sonstigen Bedingungen möglichst unverändert beibehalten wurden, ergaben, dass die Punkte des Endes des Schmelzens innerhalb der Fehlergrenzen zusammenfielen; mit wachsender Erwärmungsgeschwindigkeit zeigte sich keine Verschiebung zu höherer Temperatur; bei diesen Versuchen stieg die Temperatur teils in 6, teils in 10, teils in mehr als 20 Minuten um einen Grad an. Bei den Versuchen, deren Ergebnisse unten mitgeteilt sind, wurde die Temperatur gegen Ende der Schmelzung in allen Fällen in mehr als 10 Minuten um einen Grad gesteigert, so dass Fehler infolge zu schneller Erwärmung wohl ausgeschlossen sind. Die Drucke wurden mit einem Bourdonschen Manometer bestimmt, dessen Teilung 20 kg/qcm angab, so dass eine Ablesung bis auf $\pm$ 2 kg/qcm sicher möglich war. Eine Vorstellung von der Grösse der Versuchsfehler erhält man durch Vergleich der mehrfach bei angenähert gleichem Druck wiederholten Schmelzpunktsbestimmungen bei der Monochloressigsäure und besonders beim Acetamid. Die unten mitgeteilten Schmelzpunktsangaben dürften nach diesen mit einer mittlern Unsicherheit von 0·2° behaftet sein.

Da alle untersuchten Stoffe eine erhebliche Unterkühlungsfähigkeit besassen, konnten die einzelnen Punkte der Gleichgewichtskurven nur bei steigender Temperatur festgelegt werden.

Keins der untersuchten Präparate war chemisch vollständig homogen; sie enthielten merkliche Beimengungen, was daraus hervorgeht, dass das dem Schmelzen entsprechende Stück der pT-Linie trotz genügend langsamer Erwärmung nicht mit der Schmelzkurve zusammenfällt. Das Ende der Schmelzung war aber stets durch einen scharfen Knick der pT-Linie ausgezeichnet, so dass dieser Punkt, der ja bei genügend langsamer Erwärmung infolge der mit fortschreitender Schmelzung abnehmenden Konzentration der Beimengungen im Kristallisierten auf

der Schmelzkurve liegen muss, mit genügender Sicherheit ermittelt werden konnte (vgl. Fig. 1—4)[1].

Die Bestimmungen der Schmelzpunkte bei Atmosphärendruck sind nicht von mir ausgeführt worden. Die Angaben sind mir von Herrn Richard Müller, der die Bestimmungen an Proben der auch von mir benutzten Präparaten ausgeführt hat, zur Verfügung gestellt worden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

In den Tabellen sind die dem Ende des Schmelzens entsprechenden Druck- und Temperaturwerte p_2 und T_2 der verschiedenen Versuche angegeben. Den ebenfalls mitgeteilten Δp_{T_2}-Werten, den Druckänderungen infolge des Schmelzens eines Gramms, falls der ganze Schmelzvorgang bei der Temperatur T_2 des Endes der Schmelzung vor sich gegangen wäre, kann kein grosser Wert beigelegt werden. Die nicht in das Bad eintauchenden Teile des Apparats, die ein etwa doppelt so grosses Volumen wie die Versuchsbombe enthielten, waren den Schwankungen der Zimmertemperatur während der Aufnahme einer pT-Linie unterworfen. Die hierdurch bedingten Druckänderungen im Apparat, die im Maximum bis zu 20—30 kg/qcm anstiegen, müssten bei der Ermittlung der Δp_{T_2}-Werte berücksichtigt sein, wollte man diese als Grundlage zu einer Berechnung der Volumänderung beim Schmelzen wählen. Zu beachten ist nur, dass die Δp_{T_2}-Werte für die stabilen Formen durchweg grösser als für die zugehörigen instabilen Formen sind, ein Zeichen dafür, dass im ganzen Untersuchungsbereich die stabile Form die grösste Dichte besitzt.

Die Ergebnisse für die einzelnen Stoffe sind folgende.

Acetamid.

Das Präparat war durch Umkristallisieren des von C. A. F. Kahlbaum bezogenen Acetamids erhalten und wochenlang über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet worden. Es war fast vollkommen geruchlos. Die Schmelzpunkte der stabilen und der instabilen Form unter Atmosphärendruck lagen bei 80·1 und 69·4°.

Zwischen 30 und 40° unterhalb des Schmelzpunkts der stabilen Form kristallisierte regelmässig instabiles Acetamid aus der Schmelze. Durch Abkühlen auf etwa —15° im Eis—Kochsalzgemisch wandelte sich dieses in der Regel in die stabile Form um. Nur bei Drucken über 2000 kg/qcm bildeten sich bei dieser Abkühlung noch keine sta-

[1]) Die Punkte entsprechen den bei den einzelnen Bestimmungen ermittelten Endpunkten des Schmelzens; die pT-Linien sind nur für einen Teil der Bestimmungen eingezeichnet worden.

Tabelle 1.

Acetamid.

Stabil.			Instabil.		
p_2	T_2	$\Delta p T_2$	p_2	T_2	$\Delta p T_2$
642 kg/qcm	92·4°	86	597	81·3°	71·0
1620	103·2	89·8	1586	92·6	84·4
			1609	93·0	87·6
			2146	98·7	96·5
2985	112·5	—	2776	103·0	87·6
2850	112·0	94·1	2838	103·2	91·5
			2829	103·0	90·4
			2840	103·4	87·0

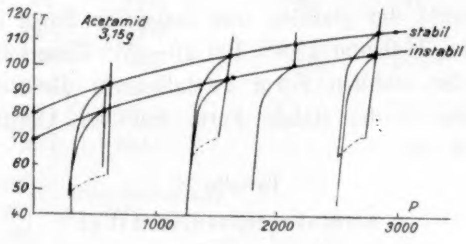


Fig. 1.

bilen Kerne; es war eine tiefere Abkühlung mit fester Kohlensäure notwendig, um die Umwandlung in die stabile Form zu erreichen.

Phtalid.

Das von Kahlbaum bezogene sehr reine Präparat, dessen stabile Form bei 73° und dessen instabile bei 65° schmolz, konnte ohne weitere Reinigung untersucht werden. Während sich bei gewöhnlichem Druck aus der unterkühlten Schmelze fast immer die instabile Kristallform bildet, die bei etwa 50° in die stabile überzugehen pflegt, war es nicht möglich, im Druckapparate die instabile Form zu erhalten. Nach Bestimmung von drei Punkten der fast geradlinigen Schmelzkurve der stabilen Modifikation wurde die weitere Untersuchung aufgegeben. Die gewonnenen Schmelzpunktskoordinaten seien hier mitgeteilt.

Tabelle 2.

Phtalid, stabil.

p_2	T_2	$\Delta p T_2$
632	90·7	102
1354	110·0	124
2869	147·2	132

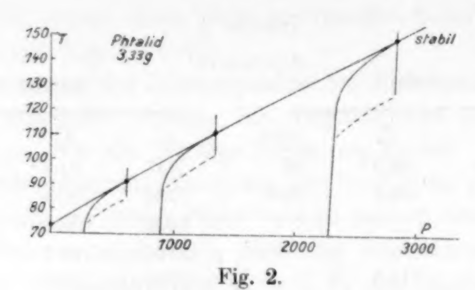


Fig. 2.

Amidokrotonsaures Äthyl.

Das käufliche Präparat wurde ohne weitere Reinigung untersucht. Die Schmelzpunkte der stabilen und instabilen Form lagen bei Atmosphärendruck bei 34·0 und 19·9°. Bei 20—25° Unterkühlung unter den Schmelzpunkt der stabilen Form kristallisierte die Schmelze instabil. Die Umwandlung in die stabile Form trat bei Abkühlung im Eis—Kochsalzgemisch ein.

Tabelle 3.

Amidokrotonsaures Äthyl.

Stabil.			Instabil.		
p_2	T_2	Δp_{T_2}	p_2	T_2	Δp_{T_2}
315	39·3°	62·5	301	25·7	54·7
1210	53·2	68·8	1175	40·0	61·7
2115	65·0	82·0	2090	52·3	70·7
2875	73·2	80·9	2850	60·9	70·7

Fig. 3.

Monochloressigsäure.

Die zu den Versuchen benutzte Monochloressigsäure hatte wochenlang über konzentrierter Schwefelsäure gestanden. Nach Pickering existieren neben der stabilen Form I drei instabile Formen II, III und IV mit den Schmelzpunkten: I : 61·18°; II : 56·01°; III : 50·05°; IV : 43·75°. Bei der Abkühlung der Schmelze tritt in der Regel die Form III auf. Durch Abschrecken in kaltem Wasser geht diese zuweilen in

II über. Form IV ist so schwer zu gewinnen, dass auf diese von vorn herein nicht gerechnet werden konnte. Im Druckapparat gelang es nun nur ein einziges Mal, eine instabile Form zu erhalten, wahrscheinlich die am leichtesten kristallisierende Form III. Bei allen weitern Versuchen, instabile Kristallformen aus dem Schmelzfluss zu erhalten, kristallierte die Schmelze stabil. Die Resultate sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 4.

Monochloressigsäure.

Stabil (I).			Instabil (III).		
p_2	T_2	Δp_{T_2}	p_2	T_2	Δp_{T_2}
700	74·5°	92·0			
864	77·9	95·5	840	66·1°	77·4
1597	88·1	111·0			
1757	90·4	103·0			
1766	90·7	103·1			

Fig. 4.

Die Schmelzpunkte liegen durchweg 2—4° höher als die früher von G. Tammann[1]) nach der Methode der Schmelzdruckbestimmung bei konstanter Temperatur gewonnenen Werte. In Fig. 4 bezeichnen die von Kreisen umgebenen Punkte die Resultate der Bestimmungen G. Tammanns an zwei verschieden reinen Präparaten. Die bei höhern Temperaturen liegenden Schmelzpunkte entsprechen einem durch dreimalige fraktionierte Kristallisation gereinigten Präparat. Die von mir ermittelten höhern Gleichgewichtstemperaturen scheinen zunächst auf eine grössere Reinheit des von mir untersuchten Präparats hinzudeuten, da ein Voraneilen der Badtemperatur bei der langsamen Erwärmung wenig wahrscheinlich ist. Berücksichtigt man aber, dass G. Tammann den Gleichgewichtsdruck für gleiche Verteilung des Stoffs in beiden Phasen bestimmt hat, so zeigen meine Resultate mit denen G. Tammanns für das reinere Präparat gute Übereinstimmung.

[1]) Kristallisieren und Schmelzen, S. 235, Leipzig 1903.

$Na_2S_2O_3 . 5 H_2O$.

Bei der Untersuchung des Pentahydrats des Natriumthiosulfats stellte sich heraus, dass nach mehrmaligem Aufschmelzen nicht mehr reines Pentahydrat auskristallisierte. Mit der ersten Füllung des Apparats wurden die Kurven 1, 2 und 3 in Fig. 5 bestimmt. Bei weitern Bestimmungen wurden die Druckänderungen während des Schmelzens immer undeutlicher. Der Apparat wurde deshalb von neuem mit besonders sorgfältig gereinigtem $Na_2S_2O_3 . 5 H_2O$ gefüllt. Es wurden der Reihe nach die Kurven I—V aufgenommen. Nur die Kurven 1 und I dürften dem Schmelzen eines homogenen Präparats von Pentahydrat entsprechen. Die Druckänderungen auf den andern Kurven sind infolge der Bildung wasserärmerer Hydrate bei dem mehrmaligen Aufschmelzen undeutlich geworden, und die Schmelzintervalle sind ausserordentlich erweitert. Von Young und Burke[1]) herrührende Bestimmungen für eine Reihe von Hydraten des Thiosulfats lassen nämlich erkennen, dass beide Modifikationen des Pentahydrats unter Zersetzung schmelzen werden, da der Schmelzpunkt der stabilen Form (48·2°) unter der Schmelzkurve des stabilen Dihydrats und der der instabilen Form (33·0°) ausserdem noch unter denen des Tetrahydrats und eines $^3/_2$- und $^4/_3$-Hydrats liegt. Je häufiger das Pentahydrat aufgeschmolzen wird, um so weniger vollständig scheint seine Rückbildung bei der Kristallisation zu sein. In Übereinstimmung hiermit steht die Beobachtung, dass die Schmelze des Pentahydrats nach mehrmaligem Aufschmelzen eine mit jedem neuen Aufschmelzen zunehmende Trübung zeigt.

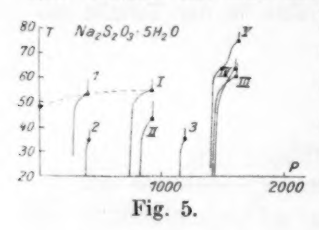


Fig. 5.

Resultate.

In dem untersuchten Gebiete tritt bei keinem der Stoffe, für die die Festlegung der Schmelzkurve der instabilen Form gelungen ist, ein Schneiden der Schmelzkurven beider Modifikationen ein. Während eine Verlängerung der von G. A. Hulett und W. Wahl bestimmten geradlinigen Schmelzkurvenstücke zu höhern Drucken nie zu einem Schnittpunkt führen kann, ist aus dem Verlaufe der von mir ermittelten Schmelzkurventeile nicht ohne weiteres zu ersehen, ob sie sich nicht mit steigendem Druck einander nähern, um schliesslich bei genügend hohem Druck zum Schnitt zu kommen. In Tabelle 5 sind für die untersuchten Stoffe die Schmelzpunktdifferenzen für solche Drucke angegeben, die

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1413 (1904), Ref. Chem. Zentralblatt 1905, I, 66 und Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 315 (1906), Ref. Chem. Zentralblatt 1906, I, 1596.

in möglichster Nähe je einer Schmelzpunktbestimmung für die stabile und die instabile Form liegen.

Tabelle 5.

Stoff	*p*	Schmelzpunkt stabil	Schmelzpunkt instabil	Schmelzpunkt-differenz
Acetamid	1	80·1	69·4	10·7
	600	91·6	81·3	10·3
	1600	103·0	92·8	10·2
	2800	111·8	103·2	8·6
Amidokrotonsaures Äthyl	1	34·0	19·9	14·1
	300	39·2	25·7	13·5
	1200	53·1	40·3	12·8
	2100	64·9	52·5	12·4
	2800	72·6	60·2	12·4
Monochloressigsäure	1	61·2	50·0	11·2
	800	76·5	65·6	10·9

Es zeigt sich bei allen drei Stoffen eine Abnahme der Schmelzpunktdifferenzen der beiden Modifikationen mit steigendem Druck. Bei der Monochloressigsäure liegt die Abnahme innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler.

Diese Abnahme der Schmelzpunktdifferenzen könnte als Hinweis auf ein Zusammenlaufen der beiden Schmelzkurven zu einem Schnittpunkt aufgefasst werden. Betrachten wir jedoch die horizontalen Abstände der Kurven, d. h. die Schmelzdruckdifferenzen der beiden Formen für verschiedene Temperaturen, wie sie in Tabelle 6 zusammengestellt

Tabelle 6.

Stoff	*T*	Schmelzdruck instabil	Schmelzdruck stabil	Schmelzdruck-differenz
Acetamid	80	520	1	520
	85	910	260	750
	90	1370	520	850
	95	1810	870	940
	100	2380	1330	1050
	103	2830	1600	1230
Amidokrotonsaures Äthyl	33	800	1	800
	35	870	50	820
	40	1170	340	830
	45	1530	660	870
	50	1900	1000	900
	55	2320	1340	980
	60	2800	1730	1070
Monochloressigsäure	61	570	1	570
	66	830	260	570

sind, so sehen wir, dass sie beim Acetamid und beim amidokrotonsauren Äthyl mit steigender Temperatur beständig zunehmen. Während also die Abstände der beiden Schmelzkurven in der Richtung der T-Achse kleiner werden, nehmen sie in der Richtung der p-Achse zu. Dieses Verhalten der Abstände der Schmelzkurven in der Richtung der Achsen ist so zu deuten, dass sie sich, nach dem Verlaufe der experimentell festgelegten Stücke zu schliessen, mit steigendem Druck wohl nicht schneiden werden, dass also die bei niedrigen Drucken instabile Form bei allen Drucken instabil bleiben wird.

Im allgemeinen Falle werden die Schmelzkurven so zueinander liegen, dass sie nach Erreichung eines Maximums, bei dem oder in dessen Nähe die Schmelzpunktdifferenz ihren kleinsten Wert erreichen wird, unter Zunahme der Schmelzpunktdifferenz wieder zu tiefern Temperaturen sinken werden; die Schmelzkurve der stabilen Form wird die der instabilen vollständig umschliessen. Als Grenzfall ist zuzulassen, dass die Schmelzkurven asymptotisch in Parallelen zur Druckachse übergehen, die maximalen Schmelztemperaturen also erst bei unendlich hohem Drucke erreicht sind; die Schmelzpunktdifferenz nähert sich dann einem Grenzwert, während die Schmelzdruckdifferenz dauernd wächst.

Die zurzeit vorliegenden Resultate der Untersuchungen über den Verlauf der Schmelzkurven instabiler und der zugehörigen stabilen Formen machen es also wahrscheinlich, dass sich die Gleichgewichtskurven der beiden Formen der untersuchten Stoffe mit steigendem Druck nicht schneiden werden. Bei der von W. Wahl untersuchten Bibrompropionsäure besitzt nach Bestimmungen von Herrn Müller die instabile Form ebenfalls eine kleinere Dichte als die stabile, und auch die instabile Form des Menthols ist allem Anscheine nach weniger dicht als die stabile, weil nach Huletts Angaben beim Übergang der von ihm untersuchten, bei 36·5° schmelzenden milchig getrübten Form in die stabile Form eine noch stärkere Trübung auftritt. Die Erfahrung steht also in vollem Einklange mit der Regel Tammanns, dass eine Form mit grosser Wahrscheinlichkeit total instabil ist, wenn sie bei kleinen Drucken ein grösseres Volumen besitzt als die stabile Form.

Die von W. Wahl bei der Bibrompropionsäure beobachtete Konvergenz der Verlängerungen der Schmelzkurven beider Formen zu einem Schnittpunkt beim absoluten Nullpunkt ist bei allen andern untersuchten Stoffen nicht gefunden worden.

Meist wurde die pT-Linie der durchweg erheblich unterkühlbaren

Schmelzen auch bei sinkender Temperatur in das Zustandsfeld des Kristallisierten hinein verfolgt, bis spontan die Kristallisation einsetzte. Die den unterkühlten Schmelzen entsprechenden Teile der pT-Linien sind in Fig. 1—4 eingezeichnet; sie verlaufen von den dem Ende des Schmelzens entsprechenden Punkten p_2, T_2 aus geradlinig zu tiefern Temperaturen. Die schnelle Druckverminderung bei der Kristallisation wurde nicht mehr genauer verfolgt; sie ist durch die vom untern Endpunkte der pT-Linien der unterkühlten Schmelzen ausgehenden, gestrichelten Linien angedeutet. Ein Vergleich der Werte der Unterkühlungen beim Phtalid, vom Schmelzpunkt der stabilen Form bis zum Beginn der spontanen Ausscheidung der stabilen Kristallart und beim amidokrotonsauren Äthyl vom Schmelzpunkt der instabilen Form bis zum Beginn der spontanen Kristallisation der instabilen Form gerechnet, zeigt ein regelmässiges Anwachsen des Unterkühlungsintervalls mit steigendem Druck. Hinzu tritt noch die Beobachtung, dass die Kristallisation der stabilen Form des Acetamids aus der instabilen bei Drucken über 2000 kg/qcm nicht mehr wie bei kleinern Drucken im Eis-Kochsalzgemisch, sondern erst bei tieferer Abkühlung eintritt. Ein solches Anwachsen des Temperaturintervalls, in dem die Schmelze in unterkühltem Zustande realisierbar ist, kann als Hinweis darauf aufgefasst werden, dass mit steigendem Druck die Fähigkeit der Bildung von Kristallisationszentren herabgedrückt wird. Es sei hier aber darauf hingewiesen, dass die Zahl der vorliegenden Beobachtungen, aus denen dieser Schluss zu ziehen wäre, recht gering ist, und dass bei andern Stoffen ähnliche Beobachtungen bisher nicht gemacht worden sind. Die viel grössere Zahl der Beobachtungen G. Tammanns über die Unterkühlung der Schmelzen von Jodsilber und Eis bei Aufnahme der Zustandsdiagramme haben eine ähnliche Abhängigkeit der Unterkühlungsfähigkeit vom Druck nicht erkennen lassen, und auch bei der spontanen Kristallisation des instabilen Acetamids ist ein merklicher Einfluss des Drucks auf die Unterkühlungsfähigkeit nicht zu erkennen.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut.

Die Partialdrucke ternärer Gemische.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Eingegangen am 16. 10. 12.)

Wenn eine binäre Lösung der Zusammensetzung x_1, $1-x_1$ mit einem Dampf der Zusammensetzung x_2, $1-x_2$ im Gleichgewicht ist, dann gilt die bekannte Beziehung von Duhem-Margules[1]):

$$\frac{dl\pi_1}{dlx_1} = \frac{dl\pi_2}{dl(1-x_1)}, \tag{1}$$

in welcher π_1 und π_2 die Partialdrucke der beiden Komponenten angeben. Wir wollen jetzt eine analoge Beziehung für die Partialdrucke ternärer Dämpfe ableiten.

Wir nehmen eine Flüssigkeit der Zusammensetzung:

$$x_1 \text{ Mol } A,\ y_1 \text{ Mol } B \text{ und } 1-x_1-y_1 \text{ Mol } C,$$

welche mit einem Dampf der Zusammensetzung:

$$x_2 \text{ Mol } A,\ y_2 \text{ Mol } B \text{ und } 1-x_2-y_2 \text{ Mol } C$$

im Gleichgewicht ist.

Der Druck $\mathfrak{p}$ stammt von den drei Dämpfen A, B und C, und kann, falls das Dampfgemisch den Gesetzen der vollkommenen Gase entspricht, als die Summe der Partialdrucke aufgefasst werden, welche jedem derselben zukommen würde.

Setzt man den Partialdruck von A gleich π_1, den von B gleich π_2 und den von C gleich π_3, dann hat man:

$$\pi_1 = x_2\mathfrak{p}, \quad \pi_2 = y_2\mathfrak{p}, \quad \pi_3 = (1-x_2-y_2)\mathfrak{p}.$$

Hieraus ergibt sich:

$$d\pi_1 = \left(x_2\frac{d\mathfrak{p}}{dx_2} + \mathfrak{p}\right)dx_2 + x_2\frac{d\mathfrak{p}}{dy_2}dy_2, \tag{2}$$

$$d\pi_2 = y_2\frac{d\mathfrak{p}}{dx_2}dx_2 + \left(y_2\frac{d\mathfrak{p}}{dy_2} + \mathfrak{p}\right)dy_2, \tag{3}$$

$$d\pi_3 = \left[(1-x_2-y_2)\frac{d\mathfrak{p}}{dx_2} - \mathfrak{p}\right]dx_2 + \left[(1-x_2-y_2)\frac{d\mathfrak{p}}{dy_2} - \mathfrak{p}\right]dy_2. \tag{4}$$

---

[1]) Siehe auch Ph. Kohnstamm, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 41 (1901).

Für das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf gilt die Beziehung[1]):

$$[r_2(x_2-x_1)+s_2(y_2-y_1)]dx_2+[s_2(x_2-x_1)+t_2(y_2-y_1)]dy_2=v_{2\cdot1}d\mathfrak{p},$$

worin:

$$v_{2\cdot1}=v_2-v_1+(x_1-x_2)\frac{\partial v_2}{\partial x_2}+(y_2-y_1)\frac{\partial v_2}{\partial y_2}.$$

Wenn nun die Gasgesetze gültig sind, und das Dampfvolumen gross ist, dann vereinfacht obige Gleichung sich zu:

$$\frac{x_2-x_1+(x_1y_2-x_2y_1)}{x_2(1-x_2-y_2)}dx_2+\frac{y_2-y_1-(x_1y_2-x_2y_1)}{y_2(1-x_2-y_2)}dy_2=\frac{d\mathfrak{p}}{\mathfrak{p}}.$$

Hieraus ergibt sich nun:

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dx_2}=\alpha\mathfrak{p} \quad \text{und:} \quad \frac{d\mathfrak{p}}{dy_2}=\beta\mathfrak{p}, \tag{5}$$

in denen zur Abkürzung:

$$\alpha=\frac{x_2-x_1+(x_1y_2-x_2y_1)}{x_2(1-x_2-y_2)} \quad \text{und:} \quad \beta=\frac{y_2-y_1-(x_1y_2-x_2y_1)}{y_2(1-x_2-y_2)}. \tag{6}$$

Substituiert man die Werte von $\frac{d\mathfrak{p}}{dx_2}$ und $\frac{d\mathfrak{p}}{dy_2}$ von (5) in den Gleichungen (2), (3) und (4), dann erhält man:

$$d\pi_1=(\alpha x_2+1)\mathfrak{p}dx_2+\beta x_2\mathfrak{p}dy_2,$$
$$d\pi_2=\alpha y_2\mathfrak{p}dx_2+(\beta y_2+1)\mathfrak{p}dy_2,$$
$$d\pi_3=[\alpha(1-x_2-y_2)-1]\mathfrak{p}dx_2+[\beta(1-x_2-y_2)-1]\mathfrak{p}dy_2,$$

welche Gleichungen auch:

$$dl\pi_1=\left(\alpha+\frac{1}{x_2}\right)dx_2+\beta dy_2, \tag{7}$$

$$dl\pi_2=\alpha dx_2+\left(\beta+\frac{1}{y_2}\right)dy_2, \tag{8}$$

$$dl\pi_3=\left(\alpha-\frac{1}{1-x_2-y_2}\right)dx_2+\left[\beta-\frac{1}{1-x_2-y_2}\right]dy_2 \tag{9}$$

geschrieben werden können.

Summiert man (7), (8) und (9), nachdem man (7) mit x_1, (8) mit y_1 und (9) mit $1-x-y_1$ multipliziert hat, dann erhält man:

$$x_1dl\pi_1+y_1dl\pi_2+(1-x_1-y_1)dl\pi_3=Adx_2+Bdy_2, \tag{10}$$

in denen zur Abkürzung:

$$A=\alpha+\frac{x_1}{x_2}-\frac{1-x_1-y_1}{1-x_2-y_2} \quad \text{und:} \quad B=\beta+\frac{y_1}{y_2}-\frac{1-x_1-y_1}{1-x_2-y_2}.$$

---

[1]) F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 272 (1901).

Substituiert man hierin die Werte von α und β aus (6), dann folgt:

$$A = 0 \quad \text{und:} \quad B = 0.$$

Wir erhalten also aus (10):

$$x_1 dl\pi_1 + y_1 dl\pi_2 + (1 - x_1 - y_1) dl\pi_3 = 0\,, \tag{11}$$

welche Gleichung die Beziehung zwischen den Partialdampfdrucken π_1, π_2 und π_3 und der Zusammensetzung x_1, y_1 und $1 - x_1 - y_1$ der Flüssigkeit ausdrückt.

Obige Gleichung muss natürlich als besonderer Fall die Gleichung (1) einschliessen. Setzt man z. B. die Menge der Komponenten C gleich Null, also $1 - x_1 - y_1 = 0$ und somit $\pi_3 = 0$, dann kann man, da $y_1 = 1 - x_1$, für (11) schreiben:

$$x_1 dl\pi_1 + (1 - x_1) dl\pi_2 = 0\,,$$

welche Gleichung leicht in (1) transformiert werden kann.

Leiden, Anorg. Chem. Laboratorium,
Oktober 1912.

Der Quadrupelpunkt und die Tripelkurven in binären Systemen.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 10. 12.)

Einleitung.

Wenn in einem ternären System fünf Phasen zusammentreten, dann ist das System invariant; Druck, Temperatur und Zusammensetzung dieser Phasen sind dann vollkommen bestimmt; in einer graphischen P, T-Darstellung wird es durch einen Punkt, den Quintupelpunkt, dargestellt.

Treten in einem ternären System jedoch nur vier Phasen zusammen, dann ist das System monovariant; es besteht dann bei einer ganzen Reihe von Temperaturen und entsprechenden Drucken; es hängen Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Phasen mit variabeler Zusammensetzung in solcher Weise voneinander ab, dass zwei davon Funktionen der dritten sind. Drückt man die Abhängigkeit von Druck und Temperatur graphisch aus, dann erhält man in dem P, T-Diagramm eine Kurve, die Quadrupelkurve.

Wenn nun in einem Quintupelpunkt fünf Phasen, welche wir mit v_1, v_2, v_3, v_4 und v_5 bezeichnen wollen, zusammentreten, dann gehen von diesem Punkte die Quadrupelkurven mit den Phasen:

$$v_1 + v_2 + v_3 + v_4,$$
$$v_1 + v_2 + v_3 + v_5,$$
$$v_1 + v_2 + v_4 + v_5,$$
$$v_1 + v_3 + v_4 + v_5,$$
$$v_2 + v_3 + v_4 + v_5 \quad \text{aus.}$$

In dem P, T-Diagramm gehen also von dem Quintupelpunkte fünf Quadrupelkurven aus, welche das Diagramm in fünf Felder teilen. Diese bilden, da jeder ihrer Punkte ein Dreiphasengleichgewicht darstellt, die Dreiphasenfelder.

Zwischen den Lagen der fünf Quadrupelkurven besteht eine Be-

ziehung; ich habe nämlich gezeigt[1]), dass alle in einem Quintupelpunkte auftretenden Reaktionen zu drei verschiedenen Typen zu bringen sind, und dass zu jedem Typ eine ganz bestimmte Aufeinanderfolgung der Quadrupelkurven gehört, welche ich die diagonale Reihenfolge der Quadrupelkurven genannt habe. Auch habe ich da die Quadrupelkurven und die Dreiphasenfelder in ihrem Zusammenhang erörtert.

In Antwort auf einige Fragen, ob vielleicht ein ähnliches Theorem auch für binäre und andere Systeme gilt, will ich hier erst kurz die binären Systeme erörtern.

Der Quadrupelpunkt und die Tripelkurven.

Wenn in einem binären System vier Phasen zusammentreten, dann ist das System invariant; Druck, Temperatur und Zusammensetzung dieser Phasen sind dann vollkommen bestimmt; in einer graphischen P, T-Darstellung wird es daher durch einen Punkt, den Quadrupelpunkt, dargestellt.

Da das Gleichgewicht in jeder Hinsicht vollkommen bestimmt ist, so kann bei Wärmezufuhr oder -abfuhr oder bei einer Volumänderung weder Druck, noch Temperatur, noch die Zusammensetzung einer Phase sich ändern. Es tritt dabei jedoch eine Reaktion ein, bei welcher die Menge einiger Phasen zu-, diejenige anderer abnimmt. Erst wenn bei dieser Reaktion eine der Phasen verschwunden ist, so dass das System monovariant wird, können Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Phasen sich ändern.

Bezeichnet man die vier in dem Quadrupelpunkt zusammentretenden Phasen mit ν_1, ν_2, ν_3 und ν_4, dann gehen von diesem Punkte die vier monovarianten Gleichgewichte:

$$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3, \quad \nu_1 + \nu_2 + \nu_4, \quad \nu_1 + \nu_3 + \nu_4, \quad \nu_2 + \nu_3 + \nu_4$$

aus, welche in dem P, T-Diagramm durch die Tripelkurven dargestellt werden.

Mit Hilfe der folgenden Sätze kann man nun die Frage beantworten, welche der Tripelkurven sich von dem Quadrupelpunkt aus nach höhern oder niedrigern Temperaturen oder Drucken wenden.

Diese Sätze lauten[2]):

Die sich bei einer isovolumetrischen Reaktion bei Wärmezufuhr

[1]) F. A. H. Schreinemakers, Die heterogenen Gleichgewichte von H. W. Bakhuis Roozeboom III[1] 218—248 (1911).

[2]) Für die Ableitung dieser Sätze sehe man F. A. H. Schreinemakers, l. c. 220 und 297.

bildenden Systeme gehen nach höhern, die sich bei Wärmeabfuhr bildenden nach niedrigern Temperaturen.

Die sich bei einer isentropischen Reaktion unter Volumabnahme bildenden Systeme gehen nach höhern, die sich unter Volumzunahme bildenden nach niedrigern Drucken.

Wenn die beiden Komponenten A und B des binären Systems durch die Punkte A und B der Fig. 1 dargestellt werden, dann kann man die vier im Quadrupelpunkte auftretenden Phasen durch vier Punkte der Linien AB wiedergeben.

Man kann diese Phasen nun von A aus in der Richtung nach B oder umgekehrt mit ν_1, ν_2, ν_3 und ν_4 bezeichnen; wir wollen sie, wie in Fig. 1, von A aus in der Richtung nach B numerieren. Wenn von den vier sich im Gleichgewicht befindenden Phasen eine oder zwei die Komponenten sind, dann fällt ν_1 mit A oder ν_4 mit B zusammen. Wir denken uns nun senkrecht auf der Linie AB der Fig. 1 das ζ der vier Phasen eingetragen; da diese sich bei dem Druck P_q und der Temperatur T_q des Quadrupelpunkts im Gleichgewicht befinden, so müssen die vier entsprechenden Punkte auf einer Geraden liegen; diese ist in Fig. 1 durch die Linien 1 2 3 4 oder I wiedergegeben.

Diese vier Punkte 1, 2, 3 und 4 sind, wenn die vier Phasen eine konstante, nämlich eine von Druck und Temperatur unabhängige Zusammensetzung haben, vier vereinzelte Punkte. Hat jedoch eine Phase, z. B. ν_1, eine variabele Zusammensetzung, dann ist der Punkt 1 kein vereinzelter Punkt, sondern der Berührungspunkt der Linie 2 3 4 mit einer ζ-Kurve. Es kann sogar der Fall eintreten, dass jeder der vier Punkte ein Berührungspunkt ist; durch jeden der vier Punkte geht dann eine berührende ζ-Kurve (Fig. 1), und die Linie I ist eine vierfache Tangente. In unsern weitern Darlegungen wollen wir uns auf den Fall beschränken, dass die vier Punkte vereinzelte Punkte sind; der Leser kann die Darlegungen dann leicht auf die andern Fälle übertragen.

Wir stellen nun die Temperatur T_q und den Druck P_q des den vier Phasen $\nu_1 - \nu_4$ entsprechenden Quadrupelpunkts in Fig. 2 durch Punkt q dar und wollen nun untersuchen, welche Lage die von diesem Punkte ausgehenden Tripelkurven in bezug aufeinander aufweisen, und welche zweiphasigen Felder sie einschliessen müssen.

Um dies zu untersuchen, wollen wir zunächst folgendes in Erinnerung bringen. Da $\frac{\partial \zeta}{\partial T} = -\eta$ (η ist die Entropie der Mengeneinheit einer Phase), so hat T-Erhöhung eine vertikale Verschiebung der vier Punkte der Fig. 1 nach unten und T-Erniedrigung eine nach oben hin

zur Folge. Da die Entropie der Mengeneinheit für jede Phase jedoch eine andere ist, so verschieben sie sich mit ungleicher Schnelligkeit.

Aus $\frac{\partial \zeta}{\partial P} = v$ (v ist das Volumen der Mengeneinheit einer Phase) ergibt sich ähnliches für eine Druckänderung, jedoch mit diesem Unterschied, dass Druckerhöhung eine Verschiebung nach oben und Druckerniedrigung eine Verschiebung nach unten hin zur Folge hat.

Wir ändern nun die Temperatur T_q ein wenig und nennen die neue Temperatur, welche also nur noch ganz wenig von T_q verschieden ist, T. Die Punkte 1, 2, 3 und 4 der Linie I erhalten dann im allgemeinen eine solche Lage, dass deren keine drei mehr auf einer Geraden liegen.

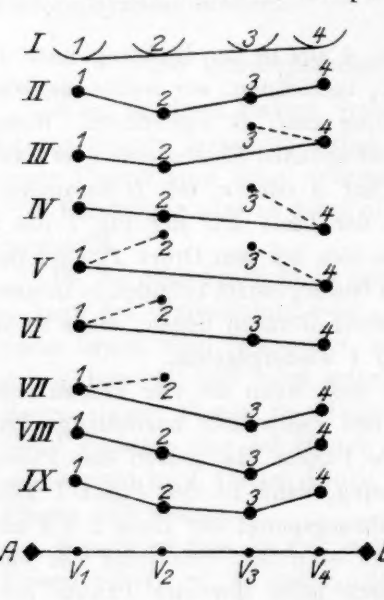


Fig. 1.

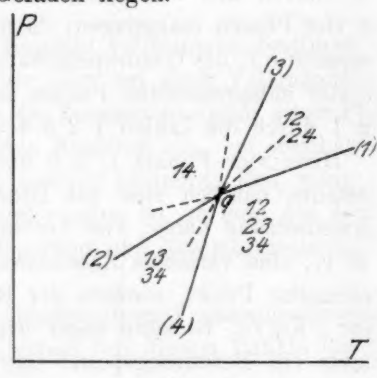


Fig. 2.

Wählt man nun von den vier Punkten drei beliebige aus, dann ist es klar, dass man, während die Temperatur konstant gleich T bleibt, den Druck immer so ändern kann, dass die drei ausgewählten Punkte auf eine Gerade fallen. Dies bedeutet, dass ein Dreiphasengleichgewicht, es sei in stabilem, es sei in metastabilem Zustand, auftritt. Wenn z. B. die Punkte 2, 3 und 4 auf eine Gerade fallen, dann besteht das Dreiphasengleichgewicht $v_2 + v_3 + v_4$, das wir zur Abkürzung mit (1) bezeichnen wollen.

Man kann obiges Ergebnis auch so formulieren: Bei jeder von T_q nur wenig verschiedenen Temperatur T und entsprechendem Druck P besteht das Dreiphasengleichgewicht $v_2 + v_3 + v_4$ oder (1) in stabilem oder metastabilem Zustande; in dem P, T-Diagramm wird es daher durch eine Kurve, die Tripelkurve, dargestellt. In Fig. 2 ist diese Kurve

mit (1) bezeichnet; der voll ausgezogene Teil dieser Kurve stellt stabile, der punktierte Teil metastabile Zustände dar. Da obige Überlegungen nicht allein für die Punktkombination 2, 3, 4, sondern für alle Dreipunktkombinationen gilt, so ergibt sich, dass durch den Punkt q der Fig. 2 vier Tripelkurven gehen müssen. Das Dreiphasensystem:

$\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$ ist durch die Kurve (1),
$\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$ „ „ „ „ (2),
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$ „ „ „ „ (3),
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ „ „ „ „ (4)

wiedergegeben. Wir bezeichnen also jede Kurve mit der Ziffer derjenigen Verbindung, welche in dem entsprechenden Dreiphasensystem fehlt. Da im Dreiphasensystem $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$ die Phase ν_1 fehlt, so nennen wir die Kurve, welche das System $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$ repräsentiert, also Kurve (1), usw. Nachdem wir oben den schon lange bekannten Satz aufgefunden haben, dass von dem Quadrupelpunkte q vier Quadrupelkurven ausgehen, wollen wir jetzt untersuchen, in welcher Weise sie aufeinanderfolgen.

Bewegt man sich in Fig. 2 um den Quadrupelpunkt q herum, dann folgen, wenn man von einem Punkt der Kurve (1) ausgeht, die Tripelkurven in der Reihenfolge (1), (3), (2), (4) oder in der entgegengesetzten Reihenfolge (1), (4), (2), (3) aufeinander. Wir wollen nun beweisen, dass dies immer zutreffen muss.

Wählt man einen Druck P und eine Temperatur T so, dass diese einem Punkt der Kurve (1) entsprechen, dann kann unter diesen Umständen das Dreiphasengleichgewicht (1) oder $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$ bestehen. Die drei entsprechenden ζ-Punkte 2, 3 und 4 liegen dann auf einer Geraden, und der Punkt (1) kann sowohl oberhalb (Fig. 1, Linie II) wie unterhalb dieser Linie 2 3 4 liegen. Liegt er, wie in II, oberhalb dieser Linie, dann ist das Dreiphasensystem stabil; ausser diesem System kann dann jedoch auch noch das Zweiphasensystem $\nu_1 + \nu_2$ auftreten. Aus Fig. 1, II ist sofort ersichtlich, dass dieses System $\nu_1 + \nu_2$ auch noch bei beliebigen kleinen P- oder T-Änderungen in stabilem Zustand bestehen bleibt. Das Zweiphasenfeld $\nu_1 + \nu_2$ muss sich daher an beiden Seiten der Kurve (1) ausbreiten; es ist in Fig. 2 mit 1 2 bezeichnet.

Wir ändern nun P oder T oder beide so, dass die Punkte 2, 3 und 4 (Fig. 1, II) nicht mehr in einer Geraden liegen, sondern die Eckpunkte eines Dreiecks bilden. Durch eine weitere P- oder T-Änderung deformieren wir das Dreieck so lange, bis eine Seite (in dem jetzigen Fall natürlich deren Verlängerung) durch Punkt 1 geht; es liegen dann wieder drei Punkte auf einer Geraden, und es kann das entsprechende

Dreiphasensystem auftreten. Dieses ist stabil, wenn der vierte Punkt oberhalb, metastabil, wenn der vierte Punkt unterhalb der Linie liegt.

Wir wollen uns nun auf stabile Zustände beschränken und untersuchen, in welche andere stabile Dreiphasengleichgewichte das System $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$ sich umwandeln kann.

Wenn die Gerade 2 3 4 (Fig. 1, II) sich in ein Dreieck umwandelt, dann liegt der Punkt 3 entweder oberhalb (Fig. 1, III) oder unterhalb (Fig. 1, IX) der Linie 2 4.

Wir wollen nun zunächst den Fall in Betracht ziehen, dass Punkt 3 oberhalb der Linie 2 4 liegt. Aus Fig. 1, III ergibt sich nun sofort, dass die beiden Zweiphasensysteme $\nu_1 + \nu_2$ und $\nu_2 + \nu_4$ in stabilem Zustand auftreten, und dass die andern, nämlich $\nu_1 + \nu_3$, $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_3 + \nu_4$ und $\nu_1 + \nu_4$ jedoch metastabil sind.

Von einem Punkte der Kurve (1) in bestimmter Richtung ausgehend, muss man also in die Zweiphasenfelder $\nu_1 + \nu_2$ und $\nu_2 + \nu_4$ ankommen; in Fig. 2, in welcher diese Felder mit 1 2 und 2 4 bezeichnet sind, ist angenommen, dass man sich von einem Punkte der Kurve (1) aus in negativer Richtung um den Punkt q herum bewegen muss.

Bei einer weitern Deformation der Verhältnisse III bilden sich nun entweder die Verhältnisse II oder IV. Aus IV ergibt sich, dass das Dreiphasengleichgewicht $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$ oder (3) auftritt, so dass in Fig. 2 von Kurve (1) aus in negativer Richtung gehend die Kurve (3) folgen muss.

Die Gerade 1 2 4 (Fig. 1, IV) wandelt sich nun bei weiterer T- und P-Änderung in ein Dreieck um, dessen Endpunkt 2 entweder unterhalb oder oberhalb der Linie 1 4 gelangt. Im ersten Fall treten die Verhältnisse III auf oder, mit andern Worten, die Zweiphasensysteme $\nu_1 + \nu_2$ und $\nu_2 + \nu_4$. Man muss daher von einem Punkt der Kurve (3) aus in die Felder 1 2 und 2 4 anlangen können; dies ist der Fall, wenn man sich in Fig. 2 in positiver Richtung bewegt. Im zweiten Fall treten die Verhältnisse V auf, so dass nur allein das Zweiphasensystem $\nu_1 + \nu_4$ in stabilem Zustande auftreten kann. Von einem Punkte der Kurve (3) in negativer Richtung ausgehend, muss man daher das Zweiphasenfeld 1 4 durchlaufen.

Eine weitere P- und T-Änderung wandelt die Verhältnisse V entweder in die oben schon erörterten IV oder in VI um. Dies letztere bedeutet, dass das Dreiphasensystem $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$ oder (2) auftritt. Das Zweiphasenfeld 1 4 muss also einerseits durch die Kurve (3) und anderseits durch die Kurve (2) begrenzt werden. Von einem Punkte der Kurve (3) in negativer Richtung den Punkt q herumgehend, muss man also in Kurve (2) ankommen.

Eine weitere *P*- und *T*-Änderung wandelt die Verhältnisse VI in V oder VII um; von Kurve (2) in negativer Richtung weitergehend, muss man daher die Verhältnisse VII oder die Zweiphasenfelder 1 3 und 3 4 finden.

Die Verhältnisse VII können nun entweder in VI (Kurve [2]) oder in VIII umgewandelt werden. Dieses letzte bedeutet, dass das Dreiphasengleichgewicht $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ oder (4) und das Zweiphasengleichgewicht $\nu_3 + \nu_4$ auftritt. Von einem Punkte der Kurve (2) in negativer Richtung ausgehend, muss man daher in Kurve (4) ankommen; auch ist es klar, dass das Feld 3 4 sich an beiden Seiten der Kurve (4) ausbreiten muss.

Eine weitere *P*- und *T*-Änderung wandelt nun die Verhältnisse VIII entweder in VII oder in IX um. Dieses bedeutet, dass man, von einem Punkte der Kurve (4) ausgehend, einerseits den Verhältnissen VII, also den Zweiphasenfeldern 1 3 und 3 4, und anderseits den Verhältnissen IX, also den Zweiphasenfeldern 1 2, 2 3 und 3 4 begegnet. Man muss daher, von einem Punkte der Kurve (4) in negativer Richtung ausgehend die Felder 1 2, 2 3 und 3 4 durchlaufen.

Da die Verhältnisse IX nun entweder in VIII (Kurve [4]) oder in II (Kurve [1]) umgewandelt werden können, so muss man von Kurve (4) aus in negativer Richtung gehend, in Kurve (1) anlangen.

Aus den obigen Darlegungen ergibt sich nun, dass die Tripelkurven und die Zweiphasenfelder der Fig. 2 eine bestimmte Reihenfolge aufweisen müssen. Bei den Ableitungen sind wir von Kurve (1) aus in negativer Richtung um den Punkt q herum gegangen; es ist jedoch klar, dass, wenn man in positiver Richtung gegangen wäre, man auch die gleiche Reihenfolge aufgefunden hätte.

Fasst man die obigen Darlegungen zusammen, dann ergibt sich zunächst:

„Bezeichnet man, von der einen Komponente aus nach der andern gehend, die sich in einem Quadrupelpunkt im Gleichgewicht befindenden Phasen mit ν_1, ν_2, ν_3 und ν_4, dann weisen, wenn man sich in dem *P-T*-Diagramm in bestimmter Richtung um den Quadrupelpunkt herum bewegt, die Tripelkurven die Reihenfolge 1, 3, 2, 4 auf."

Auch die in Fig. 2 punktierten metastabilen Fortsetzungen der Tripelkurven weisen bestimmte Lagen auf. Jeder Punkt der Kurve (1) stellt das Gleichgewicht $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$ dar; dieses ist auf dem voll ausgezogenen Teil dieser Kurve stabil, auf dem punktierten metastabil. Für den voll ausgezogenen Teil gelten also in dem ζ-Diagramm die Verhältnisse der Fig. 1, II, für den punktierten Teil muss man sich

jedoch den Punkt 1 unterhalb der Linie 2 3 4 denken. Es ist dann, wie wir auch angenommen haben, das System $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$ metastabil, während das Zweiphasensystem $\nu_1 + \nu_4$ stabil ist. Hieraus ergibt sich nun, dass der metastabile Teil der Kurve (1) im Felde 14 der Fig. 2 liegen muss.

Um die Lage der metastabilen Fortsetzung der Kurve (3) aufzufinden, bedenke man, dass diese Kurve das Gleichgewicht $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$ darstellt; dieses wird in Fig. 1, IV durch die Gerade 1 2 4 wiedergegeben. Da auf dem metastabilen Teil der Kurve (3) das Dreiphasensystem jedoch metastabil ist, so muss man sich in Fig. 1, IV den Punkt 3 unterhalb der Linie 1 2 4 denken, so dass die Zweiphasensysteme $\nu_1 + \nu_3$ und $\nu_3 + \nu_4$ stabil sind. Dies bedeutet, dass der metastabile Teil der Kurve (3) in den Feldern 13 und 34 der Fig. 2 liegen muss.

Bestimmt man in ähnlicher Weise auch die Lage der metastabilen Fortsetzungen der andern Kurven, dann ergibt sich folgendes. Die metastabile Fortsetzung

der Kurve	(1)	liegt im Felde	14,
„ „	(2)	„ „ „	12 und 24,
„ „	(3)	„ „ „	13 „ 34,
„ „	(4)	„ „ „	14

des entsprechenden P-T-Diagramms (Fig. 2).

Wir können nun den Satz bezüglich der Reihenfolge der Tripelkurven auch in anderer Weise formulieren, wenn man nämlich nicht allein auf ihre stabilen, sondern auch auf ihre metastabilen Teile Rücksicht nimmt. Bewegt man sich nämlich in Fig. 2 von einem Punkte der voll ausgezogenen Kurve (1) aus in negativer Richtung, dann kommt man erst auf den metastabilen Teil der Kurve (2), danach auf den stabilen der Kurve (3), weiter auf den metastabilen der Kurve (4), danach auf den metastabilen der Kurve (1) usw.

Wir haben in Fig. 2 die stabilen Teile der Tripelkurve mit (1), (2), (3) und (4) bezeichnet, wie wollen nun ihre metastabilen Teile durch 1, 2, 3 und 4 andeuten, also durch die nämlichen Ziffern mit Fortlassung der Klammern.

Es ergibt sich nun folgender Satz:

„Bezeichnet man, von der einen Komponente aus nach der andern gehend, die sich in einem Quadrupelpunkt im Gleichgewicht befindenden Phasen mit ν_1, ν_2, ν_3 und ν_4, dann weisen, wenn man sich in dem

P, T-Diagramm in bestimmter Richtung um den Quadrupelpunkt herum bewegt, die Tripelkurven die Reihenfolge:

(1), 2, (3), 4; 1, (2), 3, (4)

auf."

Aus dieser Reihenfolge ergibt sich nun, wie auch in Fig. 2 ersichtlich, dass man immer zwischen den stabilen Kurven (1) und (3) die metastabile Kurve 2, zwischen den stabilen Kurven (3) und (2) die metastabilen Kurven 4 und 1 finden muss usw. Zwischen den stabilen Kurven (1) und (4) und ebenso zwischen ihren metastabilen Fortsetzungen 1 und 4 treten keine andern Kurven auf.

Aus dem oben aufgefundenen Satz folgt jedoch natürlich noch keineswegs die Richtung der Tripelkurven in dem P-T-Diagramm, sondern nur ihre Lage in bezug aufeinander. Um ihre Richtungen aufzufinden, kann man in anderer Weise verfahren.

Man kann zwischen den vier Phasen sechs Reaktionen in Betracht ziehen, nämlich vier Dreiphasen- und zwei Vierphasenreaktionen (eine isovolumetrische und eine isentropische); kennt man zwei dieser Reaktionen, dann sind hieraus die vier andern abzuleiten.

Da diese Methode jedoch schon früher für die Quintupelpunkte und die von diesen ausgehenden Quadrupelkurven ausführlich erörtert ist[1]), so bleibe ihre Anwendung auf die Quadrupelpunkte und die Tripelkurven dem Leser überlassen. Wir wollen hier nur noch die oben theoretisch aufgefundene Reihenfolge der Tripelkurven mit der in einigen Systemen experimentell aufgefundenen vergleichen.

Das System $H_2S - H_2O$[2]).

Aus den experimentellen Untersuchungen geht hervor, dass in diesem System bei 29·5° und einem Druck von 22·1 Atm. ein Quadrupelpunkt auftritt. Die vier sich im Gleichgewicht befindenden Phasen sind: Gas, das Hydrat $H_2S.5H_2O$ und zwei flüssige Schichten, von denen wir die schwefelwasserstoffreiche Lösung 1, die wasserreiche Lösung 2 nennen wollen. Aus den experimentellen Bestimmungen geht hervor, dass die wasserreiche Schicht (Lösung 2) mehr Wasser und die schwefelwasserstoff-

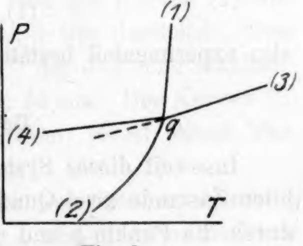


Fig. 3.

[1]) F. A. H. Schreinemakers, loc. cit.

[2]) F. E. C. Scheffer, Konkl. Acad. v. Wetensch. Amsterdam 19, 1057 (1911); 20, 104 (1911).

reiche (Lösung 1) mehr H_2S als das Hydrat $H_2S.5H_2O$ enthält. Das Gas besteht fast ganz aus H_2S.

Wir stellen nun diese Phasen in der Reihenfolge:

Gas	Lösung 1	$H_2S.5H_2O$	Lösung 2
v_1	v_2	v_3	v_4

Die Reihenfolge ist so gewählt, dass der H_2S-Gehalt von v_1 (Gas) aus nach v_4 (Lösung 2) ab-, der Wassergehalt also zunimmt. Es ist klar, dass wir auch die entgegengesetzte Richtung hätten nehmen können.

Trägt man die dem Dreiphasengleichgewichte entsprechenden experimentell bestimmten Drucke und Temperaturen in ein *P-T*-Diagramm ein, dann erhält man die schematische Fig. 3.

Das Gleichgewicht:

Lös. 1 + Lös. 2 + $H_2S.5H_2O$	oder $v_2 + v_3 + v_4$	ist durch Kurve	(1)
„ 2 + $H_2S.5H_2O$ + Gas	„ $v_1 + v_3 + v_4$	„ „ „	(2)
„ 1 + Lös. 2 + Gas	„ $v_1 + v_2 + v_4$	„ „ „	(3)
„ 1 + $H_2S.5H_2O$ + Gas	„ $v_1 + v_2 + v_3$	„ „ „	(4)

wiedergegeben, so dass die Kurven die Reihenfolge 1, 2, 3, 4 aufweisen. Aus der Lage der Kurven (1) und (2) ergibt sich weiter, dass die metastabile Fortsetzung von (1) zwischen (2) und (3) und die von (2) zwischen (1) und (3) liegt. Die Kurven (3) und (4) weisen jedoch nur einen kleinen Richtungsunterschied auf; da es jedoch gelungen ist, die in der Figur punktierte metastabile Fortsetzung der Kurve (3) zu bestimmen, woraus sich ergab, dass diese, obgleich ganz in der Nähe der Kurve (4) liegend, doch unterhalb dieser Kurve liegt, so fällt die metastabile Fortsetzung der Kurve (3) also zwischen den Kurven (2) und (4) und die der Kurve (4) zwischen (2) und (3). Wir finden hier die oben theoretisch aufgefundene Reihenfolge:

(1), 2, (3), 4; 1, (2), 3, (4)

also experimentell bestätigt.

Das System Chlor-Jod[1]).

Insoweit dieses System experimentell untersucht ist, sind im stabilen Zustande zwei Quadrupelpunkte aufgefunden; diese sind in Fig. 4 durch die Punkte q und r angegeben. Die experimentelle Untersuchung ergab:

---

[1]) W. Stortenbeker, Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 11 (1889); Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **7**, 152 (1888).

$$T_q = 7{\cdot}9^0. \quad P_q = 11 \text{ mm}.$$

J_2	Lösung	Gas	JCl
ν_1	ν_2	ν_3	ν_4

$$T_r = 22{\cdot}7^0. \quad P_r = 42 \text{ mm}.$$

JCl	Lösung	Gas	JCl_3
ν_5	ν_6	ν_7	ν_8

In beiden Quadrupelpunkten treten neben zwei festen Stoffen (in q: $J_2 + JCl$, in r: $JCl + JCl_3$) eine Lösung und Dampf auf. Die Zusammensetzungen der Lösungen und Gase sind bestimmt worden. Die Reihenfolge ist für beide Quadrupelpunkte so gewählt worden, dass der Chlorgehalt zunimmt. Um Verwirrungen vorzubeugen, sind die dem Quadrupelpunkt q entsprechenden Phasen mit $\nu_1 .. \nu_4$, und die dem Quadrupelpunkt r entsprechenden mit $\nu_5 \ldots \nu_8$ bezeichnet.

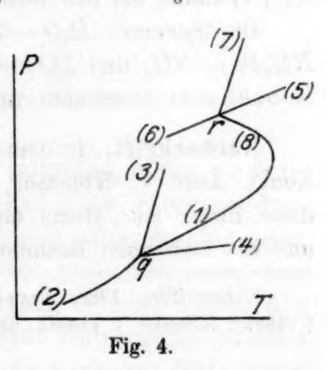


Fig. 4.

Die experimentelle Untersuchung gab nun ein P-T-Diagramm wie Fig. 4; hierin ist das Gleichgewicht:

JCl + Lös. + Gas	oder $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$	durch Kurve	(1)
$JCl + J_2$ + Gas	„ $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$	„ „	(2)
$JCl + J_2$ + Lös.	„ $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$	„ „	(3)
J_2 + Lös. + Gas	„ $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	„ „	(4)
JCl + Lös. + Gas	„ $\nu_5 + \nu_6 + \nu_7$	„ „	(8)
$JCl + JCl_3$ + Gas	„ $\nu_5 + \nu_7 + \nu_8$	„ „	(6)
$JCl + JCl_3$ + Lös.	„ $\nu_5 + \nu_6 + \nu_8$	„ „	(7)
JCl_3 + Lös. + Gas	„ $\nu_6 + \nu_7 + \nu_8$	„ „	(5)

wiedergegeben. Es ist hierbei zu bemerken, dass die Kurven (1) und (8) dasselbe Gleichgewicht, nämlich JCl + Lös. + Gas darstellen; diese Tripelkurve weist bei dem Schmelzpunkt (27·2°) des JCl eine Maximaltemperatur auf; der entsprechende Druck ist 39 mm. Die Kurven (3) und (7) sind nicht experimentell bestimmt worden; es ist jedoch klar, dass beide steil nach oben hin gehen müssen.

Man ersieht nun aus der Fig. 4, dass die vom Quadrupelpunkt q ausgehenden Kurven die Reihenfolge 1, 2, 3, 4 und die vom Punkte r ausgehenden die entsprechende Reihenfolge 5, 6, 7, 8 aufweisen.

Es muss nun weiter die metastabile Fortsetzung von (2) oberhalb (1) und die von (6) ober (5) liegen; dies scheint nun bei (1) und (2)

wohl, bei (5) und (6) jedoch nicht zuzutreffen. Der Richtungsunterschied dieser Kurve ist jedoch so klein, dass sie, bei kleinen Schwankungen in den aufgefundenen Temperaturen und Drucken, ihre Lage in bezug aufeinander wechseln können.

Andere Beispiele. Von den vielen andern binären Systemen, in denen Quadrupelpunkte und Tripelkurven experimentell bestimmt worden sind, erwähne ich nur noch die folgenden:

Die Systeme: $H_2O - SO_2$, $H_2O - Cl_2$, $H_2O - Br_2$, $H_2O - HBr$, $NH_4Br - NH_3$ und $H_2O - CaCl_2$, welche alle durch H. W. Bakhuis Roozeboom untersucht worden sind[1]).

Nachschrift. In dem am 12. Oktober 1912 erschienenen „Verslag Konkl. Acad. v. Wetensch. Amsterdam" hat Herr F. E. C. Scheffer diese Frage von einem andern Standpunkte aus in Betracht gezogen und die nämlichen Resultate erhalten.

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **3**, 29–104 (1884); **4**, 65, 102, 108 (1885); **8**, 1 (1889); Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 449 (1888); **4**, 31 (1889).

Leiden, Anorg. Chem. Laboratorium,
Oktober 1912.

Kinetische Untersuchung der Reduktion von Permanganatlösungen durch gasförmiges Kohlenoxyd.

Von

G. Just und Y. Kauko.

(Eingegangen am 4. 10. 12.)

Die Versuche, welche wir im folgenden mitteilen, bilden die Fortsetzung unserer Untersuchungen[1]) über die Reduktion wässeriger Permanganatlösungen durch gasförmigen Wasserstoff. Das Resultat jener frühern kinetischen Messungen lässt sich dahin zusammenfassen, dass bei der genannten Reaktion der primäre Vorgang in einer Einwirkung von einem Molekül Wasserstoff auf ein Molekül Permanganat bestehen muss, und dass demnach das vorübergehende Auftreten fünfwertiger Manganverbindungen als Zwischenprodukte anzunehmen ist.

Nachdem uns eine verhältnismässig leicht zu handhabende Versuchsmethode zur Verfügung stand, schien es lohnend, festzustellen, ob die gewonnenen einfachen Verhältnisse nur beim Wasserstoff zu beobachten sind, oder ob auch andere reduzierende Gase sich dem Wasserstoff analog verhalten. Bei einer Auswahl unter solchen Gasen konnten wir uns auf die früher eingehend besprochene Arbeit von V. Meyer und E. Saam[2]) stützen, die sich neben dem Wasserstoff noch mit dem Kohlenoxyd, dem Methan, Äthan, Propan, Isobutan, Äthylen und Acetylen beschäftigt. Nur wenige dieser Gase konnten für ein kinetisches Studium in Betracht kommen, da einmal wegen experimenteller Schwierigkeiten diejenigen zuerst auszuscheiden waren, deren Einwirkung eine allzu langsame ist, und da anderseits auch die allzu schnell reagierenden nicht zu verwenden waren, da wir ja früher bereits beim Wasserstoff eine genügend schnelle Durchmischung von Gas und Flüssigkeit nur mit Mühe hatten erreichen können.

Nach V. Meyer und E. Saam gehören zu der Gruppe der langsam reagierenden Gase von den oben genannten das Propan und das Isobutan, bei denen selbst nach mehrstündigem Schütteln eine merkliche Reaktion mit den Permanganatlösungen nicht zu erkennen war.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 601 (1911).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1933 (1897).

Durch besonders heftige Einwirkung sind das Äthylen und das Acetylen charakterisiert; sie werden fast momentan von den Permanganatlösungen oxydiert. Von den Gasen Kohlenoxyd, Methan und Äthan war nach den V. Meyerschen Versuchen bei dem Kohlenoxyd eine zwei- bis dreimal grössere, bei den beiden andern Gasen eine etwa dreimal geringere Reaktionsgeschwindigkeit als beim Wasserstoff zu erwarten. Wir wählten deshalb für die folgenden Versuche das Kohlenoxyd.

Wir benutzten dieselben Apparate, die uns bei unsern frühern Versuchen gedient hatten; der Ersatz des Wasserstoffs durch Kohlenoxyd bedingte nur einige kleine Änderungen. Zunächst musste wegen der Giftigkeit des Gases auf ein ganz besonders gutes Dichthalten des rotierenden Rührers geachtet werden. Vor allem musste aber die Entnahme der Probe und deren weitere Behandlung anders gestaltet werden. Wegen der grössern Löslichkeit des Kohlenoxyds und wegen seiner grössern Reaktionsgeschwindigkeit fielen die Fehler mehr ins Gewicht, die dadurch entstehen, dass eine zu bestimmter Zeit dem Reaktionsgemisch entnommene Probe noch Gas gelöst enthält, welches während des Zentrifugierens des Niederschlags noch weiter mit der Lösung reagiert. Wir haben deshalb zur Entnahme einer Probe eine mit zwei durch Hähne verschliessbaren Ansätzen versehene Glaskugel evakuiert und mit dem in die Reaktionslösung tauchenden Glasrohr verbunden. Beim Öffnen des einen Hahns spritzte die Lösung in feinen Strahlen in die evakuierte Kugel und gab dabei schon den grössten Teil von dem gelösten Kohlenoxydgas ab; indem wir dann noch einige Minuten einen kräftigen Luftstrom durch die entnommene Probe durchsaugten, entfernten wir die letzten Spuren des Gases. Weiter erwies es sich als notwendig, die Behandlung der Probe auf der Zentrifuge länger als beim Wasserstoff, und zwar wenigstens eine halbe Stunde lang fortzusetzen; nur dann konnten regelmässige Resultate erhalten werden, weil der Niederschlag der Manganoxyde bei den Kohlenoxydversuchen ein sehr viel feinerer ist und sich nur langsam absetzt.

In allen folgenden Tabellen haben die Buchstaben die gleiche Bedeutung wie bei unsern frühern Versuchen mit Wasserstoff.

Vorversuche.

Nachdem wir zunächst wiederum festgestellt hatten, dass bei mehrstündigem Einleiten eines schnellen Stickstoffstroms die Konzentration einer Permanganatlösung in unserer Apparatur unverändert blieb, galten die weitern Vorversuche der Frage, ob auch für Kohlenoxyd ausreichende Durchmischung von Gas und Flüssigkeit erzielt werden konnte.

Tabelle 1.

CO.

t	v	K_1	
0	31·47	—	$a = 0·0293$
56	23·25	0·00235	$b = 0·0304$
112	16·60	0·00248	$w_1 = 10$
162	12·17	0·00255	$w_2 = 50$
211	9·04	0·00257	$G = 23$
260	6·64	0·00260	$N = 1700$
			$D = 25°$

Tabelle 1 enthält einen Versuch mit 1700 Umdrehungen des Rührers in der Minute und einer Gasgeschwindigkeit von 23 Liter in der Stunde. Die Werte von K_1 zeigen ein wenn auch langsames Steigen, was auf noch nicht genügende Durchmischung schliessen lässt. Bei gleichbleibender Gasgeschwindigkeit wurde deshalb die Tourengeschwindigkeit des Rührers auf 5000 gesteigert (Tabelle 2).

Tabelle 2.

CO.

t	v	K_1	K_2	
0	56·97	—	—	$a = 0·0293$
41	42·74	0·00304	0·000143	$b = 0·0304$
86	33·10	0·00274	0·000161	$w_1 = 10$
128	25·28	0·00276	0·000172	$w_2 = 60$
187	16·16	0·00293	0·000238	$G = 21$
231	12·07	0·00292	0·000283	$N = 5000$
253	9·57	0·00306	0·000344	$D = 25°$
	Mittel	0·00291		

Der Gang in K_1 ist jetzt verschwunden, die Geschwindigkeit offenbar eine genügende. Um völlig sicher zu sein, steigerten wir auch noch die Gasgeschwindigkeit auf mehr als das Doppelte (Tabelle 3).

Tabelle 3.

CO.

t	v	K_1	K_2	
0	41·18	—	—	$a = 0·0293$
42	32·38	0·00249	0·000157	$b = 0·0304$
78	25·60	0·00265	0·000192	$w_1 = 10$
116	20·00	0·00270	0·000218	$w_2 = 50$
157	15·64	0·00268	0·000253	$G = 49$
196	12·63	0·00262	0·000279	$N = 5000$
231	9·63	0·00273	0·000345	$D = 25°$
	Mittel	0·00265		

Da hierdurch keinerlei Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt wird, so haben wir für die folgenden Versuche eine Rührgeschwindigkeit von 5000 Umdrehungen und eine Gasgeschwindigkeit von 21 Liter in der Stunde als genügend erachtet.

Die Reaktionsordnung.

Die Beteiligung der Permanganats an der Reaktion ist bereits aus den Versuchen 2 und 3 ersichtlich. Das regelmässige Ansteigen der Werte von K_2 gegenüber dem Schwanken von K_1 um einen Mittelwert zeigt, dass, wie zu erwarten, auch mit dem Kohlenoxyd primär ein einziges Permanganatmolekül in Reaktion tritt.

Tabelle 4.

72·3 % CO. 27·7 % N_2.

t	v	K_1	
0	28·48	—	a = 0·0293
43	23·17	0·00208	b = 0·0304
87	18·75	0·00209	w_1 = 10
134	14·93	0·00209	w_2 = 50
222	9·58	0·00213	G = 21
265	8·06	0·00207	N = 5000
			D = 25°
	Mittel	0·00209	

Tabelle 5.

59·7 % CO. 40·3 % N_2.

t	v	K_1	
0	29·74	—	a = 0·0293
39	25·56	0·00169	b = 0·0304
79	21·83	0·00170	w_1 = 10
118	18·78	0·00169	w_2 = 50
157	15·97	0·00172	G = 21
191	13·98	0·00172	N = 5000
227	12·06	0·00173	D = 25°
	Mittel	0·00171	

Tabelle 6.

38·7 % CO. 61·3 % N_2.

t	v	K_1	
0	23·90	—	a = 0·0293
35	21·77	0·00116	b = 0·0304
76	19·13	0·00127	w_1 = 10
110	18·00	0·00112	w_2 = 50
149	15·83	0·00120	G = 21
193	13·90	0·00122	N = 5000
			D = 25°
	Mittel	0·00119	

Tabelle 7.

20·6 % CO. 79·4 % N_2.

t	v	K_1	
0	55·31	—	a = 0·0293
41	52·30	0·000593	b = 0·0304
101	48·07	0·000603	w_1 = 10
157	44·52	0·000600	G = 19
217	40·77	0·000610	N = 5500
277	37·77	0·000598	D = 25°
	Mittel	0·000601	

Tabelle 8.

p	K_1	$\frac{K_1}{\sqrt{p}}$	$\frac{K_1}{p}$	$\frac{K_1}{p^2}$
1	0·00291	0·00291	0·00291	0·00291
0·723	0·00209	0·00246	0·00289	0·00400
0·597	0·00171	0·00221	0·00286	0·00480
0·387	0·00119	0·00191	0·00307	0·00793
0·206	0·000601	0·00132	0·00292	0·01417

Die Beteiligung des Kohlenoxyds zeigen die Versuche 4 bis 7, bei denen dem reagierenden Gase steigende Mengen Stickstoffs beigemischt wurden. Die Mischung der Gase erfolgte wieder in Stahlflaschen. Eine Gasmischung wurde erst dann zum Versuch verwendet, nachdem mehrere zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Analysen dieselbe Zusammensetzung gegeben hatten. Die Ergebnisse der Tabellen 4 bis 7 sind in Tabelle 8 verwertet. Die Konstanz des Ausdrucks $\frac{K_1}{p}$ gegenüber dem deutlichen Sinken der Werte von $\frac{K_1}{\sqrt{p}}$ und dem Ansteigen derjenigen von $\frac{K_1}{p^2}$ machen es unzweifelhaft, dass auch hier wiederum die Reaktion in bezug auf das Kohlenoxyd erster Ordnung ist.

Die primäre Reaktion besteht also in der Einwirkung von einem Molekül Kohlenoxyd auf ein Molekül Permanganat.

Vergleichen wir die vorliegenden Versuche mit unsern frühern Wasserstoffversuchen, bei denen die Konstante erster Ordnung bei 25° einen Mittelwert von 0·00127 besass, so sehen wir, dass das Kohlenoxyd mit einem Werte bei 25° vom $K_1 = 0{\cdot}00291$ zwei- bis dreimal schneller als der Wasserstoff mit Permanganat reagiert, was mit den Beobachtungen von V. Meyer völlig im Einklang steht.

Der Temperaturkoeffizient.

Zur Bestimmung des Temperatureinflusses haben wir einen Versuch bei 15° ausgeführt.

Tabelle 9.

t	v	K_1	
0	27·65	—	a = 0·0293
71	21·98	0·00140	b = 0·0304
168	16·08	0·00140	w_1 = 10
253	12·30	0·00139	w_2 = 50
303	10·58	0·00138	G = 21
392	7·53	0·00144	N = 5000
444	6·20	0·00146	D = 15°
	Mittel	0·00141	

Ein Vergleich des Mittelwerts von K_1 mit dem früher mitgeteilten für 25° (Tabelle 2 und 3) zeigt das bekannte Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit auf etwa das Doppelte bei der Temperatursteigerung um 10°.

Gleichzeitige Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Zum Schluss haben wir einige Versuche mit Gasmischungen aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff ausgeführt.

Tabelle 10.

24·0% CO. 76·0% H_2.

t	v	K_1	
0	38·25	—	a = 0·0293
32	33·86	0·00165	b = 0·0304
64	29·73	0·00171	w_1 = 10
99	26·23	0·00165	w_2 = 50
128	23·14	0·00171	G = 21
164	20·18	0·00169	N = 4800
	Mittel	0·00168	D = 25°

Tabelle 11.

78·2% CO. 21·8% H_2.

t	v	K_1	
0	29·33	—	a = 0·0293
50	22·31	0·00238	b = 0·0304
97	17·33	0·00236	w_1 = 10
140	13·62	0·00238	w_2 = 50
190	10·38	0·00237	G = 21
			N = 4900
	Mittel	0·00237	D = 25°

Tabelle 12.

44·9% CO. 36·6% H_2. 18·5% N_2.

t	v	K_1	
0	33·97	—	a = 0·0293
74	25·60	0·00166	b = 0·0304
111	21·86	0·00172	w_1 = 10
148	18·86	0·00173	w_2 = 50
186	16·70	0·00166	G = 21
217	14·90	0·00165	N = 4900
	Mittel	0·00168	D = 25°

Tabelle 13.

Tabelle	CO %	H_2 %	N_2 %	K_1 ber.	K_1 beob.
10	24·0	76·0	0	0·00166	0·00168
11	78·2	21·8	0	0·00255	0·00237
12	44·9	36·6	18·5	0·00177	0·00168

Die Tabellen 10 bis 13 berichten über diese Versuche mit Gasmischungen. Die beobachteten Geschwindigkeiten zeigen, dass der Wasserstoff und das Kohlenoxyd derart auf die Permanganatlösungen einwirken, dass die beiden Reaktionen sich in keiner Weise merklich gegenseitig beeinflussen. Die unter dieser Annahme aus den Versuchen mit den reinen Gasen berechneten und in Tabelle 13 zusammengestellten Werte von K_1 stimmen mit den beobachteten genügend überein.

Bei der Ausführung der Versuche sind wir durch Herrn E. Weijo unterstützt worden.

Zusammenfassung.

1. Die kinetische Untersuchung der Einwirkung gasförmigen Kohlenoxyds auf Permanganatlösungen zeigt, dass primär ein Molekül Kohlenoxyd mit einem Molekül Permanganat reagiert.

2. Der Temperaturkoeffizient entspricht einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit auf etwa das Doppelte bei der Temperatursteigerung von 15 auf 25°.

3. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Permanganatlösungen findet eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Reaktionen nicht statt.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut f. physik. Chemie u. Elektrochemie, Juli 1912.

Zur Kenntnis des reversiblen Koagulationsprozesses.

Von

Sven Odén und E. Ohlon.

(Eingegangen am 23. 9. 12.)

Wird eine kolloide Lösung mit Elektrolyten derart versetzt, dass eine Ausscheidung der dispersen Teilchen stattfindet (Koagulation), so kann die Veränderung bekanntlich reversibler oder irreversibler Natur sein, je nachdem man beim Entfernen des Elektrolyts wieder aus dem Koagulum eine kolloide Lösung bekommt oder nicht.

Es sind jedoch auch Übergänge zwischen diesen beiden Klassen von Vorgängen bekannt, in denen die Koagulation bald nach dem Salzzusatz reversibel ist, nach längerer Einwirkung dagegen irreversibel[1].

Bei der Beurteilung der Reversibilität des Koagulationsvorgangs hat man sich im allgemeinen damit begnügt, festzustellen, ob die nach Entfernung des Elektrolyts erhaltene Lösung wieder ein stabiles Sol ist oder nicht; Untersuchungen über den Grad der Vollständigkeit in bezug auf die Reversibilität in einzelnen Fällen, mit andern Worten, ob die Dispersität des Systems vor und nach einem solchen Koagulationsprozess verändert wird, scheinen jedoch bis jetzt nicht vorzuliegen.

* *
*

Bei der Untersuchung der reversiblen Koagulation einiger Schwefelhydrosole hatte der eine von uns einige Versuche ausgeführt, woraus er schliessen zu können glaubte, dass für diesen Fall die Reversibilität vollständig war[2]). Da diese Versuche jedoch einerseits nicht genügend ausführlich und auch mit keiner besondern Sorgfalt ausgeführt waren, haben wir einige weitere Versuche ausgeführt, wobei wir auch nach Möglichkeit andere reversible Koagulationen studiert haben.

Die Fragestellung war für uns die folgende: Bleibt die Teilchenzahl solcher dispersen Systeme, die bei konstantem Volumen des Dis-

---

[1]) K. Spiro, Die Fällung von Kolloiden, Hofmeisters Beiträge z. chem. Physiol. u. Path. 4, 300–322 (1904).

[2]) Sven Odén, Die Bedeutung des Dispersitätsgrades bei Untersuchung der allgemeinen Eigenschaften der Schwefelhydrosole. Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 9, 100–106 (1911).

persionsmittels einer reversiblen Koagulation und nachherigen Auflösung unterworfen werden, konstant, oder treten bei wiederholter Koagulation Veränderungen des Dispersitätsgrades in der einen oder andern Richtung auf? Die Sole, welche zur Untersuchung in dieser Hinsicht verwendbar sind, müssen sich teils vollständig koagulieren lassen und eine gute Abtrennung des Koagulators gestatten, teils aus sichtbaren Submikronen zusammengesetzt sein.

Bei genauerer Durchsicht derjenigen Sole, welche reversiblen Koagulationsprozessen unterliegen, haben wir als geeignete Untersuchungsobjekte nur die Hydrosole des Schwefels und des Silbers gefunden, welche beide von submikroskopischer Dispersität leicht zu erhalten sind.

Versuche, die mit kolloiden Farbstoffen ausgeführt wurden, sowie einige Koagulationen mit Eiweissstoffen ergaben, dass durch die Nichterfüllung der obenerwähnten Anforderungen hier Komplikationen einzutreten scheinen, weshalb diese Versuche in diesem Zusammenhang nicht besprochen werden sollen.

Die Versuchsanordnung.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass von den Solen ein abgemessenes Volumen, von 1 % Gehalt, in ein Zentrifugenrohr gebracht und mit Koagulator in genügender Konzentration versetzt wurde, so dass eine vollständige Koagulation erfolgte. Danach wurde durch intensives Zentrifugieren das Koagulum als Bodensatz abgetrennt und durch erneutes Zentrifugieren so gut wie möglich von anhaftender Lösung befreit und dann vorsichtig mit dem ursprünglichen Volumen des reinen Dispersionsmittels versetzt, wobei wieder ein Sol erhalten wird. Zum Kriterium der vollständigen Koagulation wurde die nach dem Zentrifugieren abgetrennte Flüssigkeit ultramikroskopisch untersucht, wobei festgestellt werden konnte, dass nur vereinzelte Submikronen zurückgeblieben waren.

Von demselben Sol wurden vor und nach der Koagulation abgemessene Volumina mit Wasser verdünnt und zur Ermittlung der Teilchengrösse ultramikroskopisch ausgezählt. Diese Teilchengrössebestimmung geschah nach der Zsigmondy-Siedentopfschen Methode, wobei zur Berechnung des Durchmessers d (in cm) des sphärisch gedachten Teilchens die Formel:

$$d = 2\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}\cdot\frac{v \cdot p}{S \cdot n}}$$

benutzt wurde, wo v das abgegrenzte Volumen in ccm, S das spez.

Gewicht, p die Konzentration der dispersen Phase in g/ccm und n die Zahl der Teilchen in dem Volumen v bedeuten. Um d in $\mu\mu$ zu bekommen, hat man mit 10^7 zu multiplizieren. Die Werte von v, p und S sind vor den Tabellen angeführt.

Als Ultramikroskop wurde das Spaltultramikroskop verwendet, wobei als Beleuchtung Bogenlicht, als Okular Huygens Nr. 4, als Objektiv Zeiss D* (Wasserimmersion) verwendet wurde. Bei sorgfältiger Regulierung der Lichtquelle gelingt es, wie wir uns bei Vorversuchen überzeugen konnten, eine sehr gute Übereinstimmung bei verschiedenen Beobachtungsreihen desselben Sols zu erhalten[1]). Die grösste Fehlerquelle bei den Teilchengrössenbestimmungen liegt vielleicht darin, dass man bei verschiedenen Versuchen den Spalt nicht mit völliger Genauigkeit auf dieselbe Breite einstellen kann. Um diesen Fehler zu eliminieren, wurden zwei auf gewöhnliche Weise montierte Spalte benutzt, wovon der eine bei den Einjustierungen usw. verwendet wurde, der andere während der ganzen Untersuchung fest auf eine konstante Breite, welche einer Tiefe des Lichtkegels von $2\,\mu$ entsprach, eingestellt war. Der erste Spalt wurde bei den Auszählungen stets gegen diesen Spalt mit konstanter Breite ausgewechselt. Die verwendete Okularblende entsprach bei der fraglichen Vergrösserung einem quadratischen Querschnitt von $192\,\mu^2$, so dass das abgegrenzte Flüssigkeitsvolumen $384\,\mu^3$ ausmachte.

Zur Berechnung der mittlern Fehler des Mittelwerts E sind die Einzelbeobachtungen in Gruppen zu 30 oder 50 zusammengenommen, je nachdem 300 oder 500 Einzelbeobachtungen vorlagen. Wenn $\varDelta_1$, $\varDelta_2$, $\varDelta_3 \ldots$ usw. die Abweichungen dieser Mittelwerte der Gruppen vom allgemeinen Mittelwert bedeuten, und n die Zahl der Gruppen ist, so wurde der mittlere Fehler des Mittelwertes E nach der gewöhnlichen Formel[2]):

$$E = \pm \sqrt{\frac{\Sigma \varDelta^2}{n(n-1)}}$$

berechnet.

Die Auszählungen wurden von uns abwechselnd ausgeführt, so dass die Hälfte aller Einzelbeobachtungen von dem einen, die andere Hälfte von dem andern herrührt.

---

[1]) Vgl. auch: G. Wiegner, Koll. Beihefte 2, 213—242 (1911).

[2]) Siehe Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik (10. Aufl., Leipzig und Berlin 1905), S. 2. Vgl. auch G. Wiegner, loc. cit., S. 219 u. ff. (1911).

Die zur Untersuchung verwendeten Sole.

Es wurde vornehmlich mit folgenden drei Solen gearbeitet:

Silberhydrosol, *Fr* (0·09—0·07), nach Carey Leas Ferrocitrat-ıethode dargestellt und nach dem von dem einen von uns[1]) ausge-·beiteten fraktionierten Koagulationsverfahren möglichst vollständig von mikronen befreit, worüber Näheres in der Abhandlung: „Fraktionierte oagulation", zu sehen ist. Als Koagulator wurde Ammoniumnitrat ver-endet. Das Sol ist bei längerem Stehenlassen unbeständig und ver-ındert seine Dispersität allmählich von selbst, um schliesslich nach njähriger Aufbewahrung nur aus grossen, flimmernden Silberkristallen ı bestehen. Die Koagulationsreihe mit diesem Sol wurde daher schnell orgenommen und in 6 Stunden beendigt; für dieses Zeitintervall rauchten die von selbst eintretenden irreversiblen Teilchenvergrösse-ıngen nicht berücksichtigt zu werden.

Schwefelhydrosol, *Fr* (0·12—0·10), nach Sobrero und Selmi[2]) urch Einleiten von gasförmigem Schwefelwasserstoff in schwefelige äure erhalten und durch fraktionierte Koagulation mit Chlornatrium on möglichst gleichkörniger Beschaffenheit dargestellt, worüber in der ben zitierten Abhandlung Ausführlicheres zu sehen ist.

Grosse Sorgfalt wurde darauf verwendet, kleine Mengen anhaften-er Amikronen zu entfernen, und es konnten beim schnellen Elektrolyt-usatz in grossem Überschuss nur Verminderungen der Teilchenzahl eobachtet werden.

Schwefelhydrosol, *Fr* (— 0·30) + *Fr* (0·12—0·10). Dieses Sol t ungleichförmig, aus Submikronen nebst Amikronen bestehend, und t durch Mischung des vorhergehenden Sols mit amikroskopischem Sol argestellt.

Die einzelnen Teilchen der Schwefelsole scheinen sich beim Auf-ewahren weder zu vergrössern, noch zu verringern und keinen weitern influss aufeinander auszuüben. Amikroskopische Sole, welche monate-ang aufbewahrt werden, scheiden zwar kleinere Kristalle von Schwefel us, zeigen jedoch kein Auftreten von Submikronen im Sol, weshalb ie Schwefelkristalle als eine durch die echte Löslichkeit des Schwefels edingte Ausscheidung zu betrachten sind.

Dass die Submikronenzahl des gemischten Sols beim Aufbewahren ur sehr wenig beeinflusst wird, zeigen die in folgender Tabelle 1 zu-ammengestellten Beobachtungen.

[1]) Sven Odén, Fraktionierte Koagulation, Zeitschr. f. physik. Chem. 78, 82—707 (1912).

[2]) Ann. Chim. Phys. [3] 28, 210—215 (1850).

Tabelle 1.

Schwefelhydrosol, gemischte Fraktion.

Beobachtungstag	Teilchenzahl pro 384 μ^3 Mittelwert	Zahl der Einzelbeobachtungen
23. August 1911	$1{\cdot}74 \pm 0{\cdot}02$	1000
5. November 1911	$1{\cdot}71 \pm 0{\cdot}03$	500
8. Dezember 1911	$1{\cdot}76 \pm 0{\cdot}05$	500

Ausführung der Versuche.

Das Silberhydrosol wurde in Konzentration 1 g *Ag* pro 100 ccm Sol benutzt. Zum Versuche wurden anfangs 20 ccm des Sols genommen und als Koagulator NH_4NO_3 verwendet, welches bei den Einzelversuchen in wechselnder Koagulationskonzentration gebraucht wurde. Nach der ersten vollständigen Koagulation und Zusatz von 20 ccm reinem Dispersionsmittel wurde 1 ccm des Sols abpipettiert und durch Verdünnung auf ein Liter gebracht, wonach die ultramikroskopische Auszählung vorgenommen wurde. Das aufs neue koagulierte Silbersol wurde dann mit 19 ccm reinem Dispersionsmittel versetzt, 1 ccm zur Auszählung abpipettiert u. s. f. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.

Silberhydrosol, *Fr* (0·09—0·07).

Die Konstanten zur Berechnung der Teilchendiameter waren:

$$v = 3{\cdot}84 \,.\, 10^{-10}, \quad p = 1 \,.\, 10^{-5}, \quad S = 10{\cdot}5.$$

Koagulation	Teilchenzahl pro 384 μ^3	Zahl der Einzelbeobachtungen	Berechnete Teilchendiameter in $\mu\mu$	Koagulationskonzentration des Ammoniumnitrats
0	$1{\cdot}83 \pm 0{\cdot}06$	500	72·5	—
1	$1{\cdot}87 \pm 0{\cdot}10$	300	72·0	0·2-normal
2	$1{\cdot}79 \pm 0{\cdot}09$	300	73·1	0·2 „
3	$1{\cdot}75 \pm 0{\cdot}07$	300	73·6	0·2 „
4	$1{\cdot}85 \pm 0{\cdot}06$	300	72·3	0·5 „
5	$1{\cdot}77 \pm 0{\cdot}07$	300	73·3	1·0 „
	M. 1·81		72·8	

Das Schwefelhydrosol *Fr* (0·12—0·10) wurde gleichfalls in der Konzentration 1 g *S* pro 100 ccm Sol benutzt und der Koagulation, welche hier mit *NaCl* geschah, unterworfen, wobei in ähnlicher Weise wie bei dem Silberhydrosol gearbeitet wurde. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Das Schwefelhydrosol *Fr* (—0·30) + *Fr* (0·12—0·10) enthielt ca. 0·4 g

submikroskopischen Schwefel, daneben 0·5 g amikroskopischen Schwefel pro 100 ccm Sol. Die Verdünnung zur ultramikroskopischen Auszählung geschah in 1:400.

Die Ergebnisse dieser Serie finden sich in Tabelle 4 wieder; da hier amikroskopischer Schwefel vorhanden war, ist keine Berechnung einer mittlern Teilchengrösse vorgenommen worden.

Tabelle 3.

Schwefelhydrosol *Fr* (0·12—0·10).

Die Konstanten zur Berechnung der Teilchendiameter waren:

$v = 3{\cdot}84 \,.\, 10^{-10}, \quad p = 1 \,.\, 10^{-5}, \quad S = 2.$

Koagulation	Teilchenzahl pro 384 μ^3	Zahl der Einzelbeobachtungen	Berechneter Teilchendurchmesser in $\mu\mu$	Koagulationskonzentration des Natriumchlorids
0	2·54 ± 0·06	500	113·0	—
1	2·55 ± 0·08	300	112·8	0·2-normal
2	2·52 ± 0·07	300	113·3	0·2 „
3	2·53 ± 0·05	300	113·1	0·2 „
	M. 2·54		M. 113·1	

Tabelle 4.

Schwefelhydrosol, gemischte Fraktion.

Koagulation	Teilchenzahl pro 384 μ^3	Zahl der Einzelbeobachtungen	Koagulationskonzentration des Natriumchlorids
0	2·33 ± 0·03	500	—
1	2·32 ± 0·06	300	0·2-normal
2	2·36 ± 0·09	300	0·2 „
3	2·44 ± 0·09	300	0·2 „
4	2·22 ± 0·05	300	0·2 „
5	2·36 ± 0·05	300	0·5 „
6	2·36 ± 0·06	300	0·5 „
7	2·33 ± 0·05	300	1 „
8	2·18 ± 0·07	300	3 „
	M 2·32		

Die Natur des reversiblen Koagulationsvorgangs.

Betrachten wir nun die in obigen Tabellen zusammengestellten Resultate, so ergibt sich deutlich, dass bei diesen reversiblen Koagulationen die Teilchenzahl keine innerhalb der Versuchsfehler bemerkbare Veränderung aufweist, was die Annahme sehr wahrscheinlich macht, dass bei den reversiblen Koagulationen die einzelnen Teilchen sich auch im Koagulum als individuelle Teilchen

vorfinden und beim Koagulieren keine Verschmelzung erfahren. Bemerkenswert ist in dieser Hinsicht, dass bei dem sowohl aus Amikronen als Submikronen bestehenden Sol (Tabelle 4) die Amikronen und Submikronen einander bei der Koagulation nicht zu beeinflussen scheinen, und dass sich die Submikronenzahl auch hier völlig konstant zeigt.

Einige weitere Versuche, welche von uns ausgeführt sind, scheinen diese Auffassung, dass die Teilchen bei der Koagulation ihre individuellen Umgrenzungen nicht einbüssen, noch mehr zu bekräftigen.

Stellt man sich nämlich auf den entgegengesetzten Standpunkt und nimmt eine Teilchenverschmelzung im Koagulum an, so würde bei der Wiederherstellung des frühern Elektrolytgehalts durch Entfernen des Koagulators die von selbst eintretende, etwa durch Oberflächenspannung zweiter Art bedingte Zerteilung des Koagulums in Einzelteilchen eine, wie es besonders R. Zsigmondy[1]) hervorgehoben hat, ziemlich lange Zeit erfordern und nicht, wie es tatsächlich der Fall ist, ausserordentlich schnell verlaufen. Anderseits sollte man von diesem Gesichtspunkt aus, wenn der koagulierende Elektrolyt nur teilweise entfernt wurde, eine geringere Zerteilung des Koagulums und verminderte Dispersität des Sols erwarten. Würde somit das Dispersionsmittel auf einen niedrigeren Gehalt am Koagulator gebracht, als zur vollständigen Ausflockung nötig ist, so dürfte ein geringerer Dispersitätsgrad des Sols die Folge sein. Dass dies nicht der Fall ist, geht aus folgenden Versuchen hervor.

Anstatt die Sole mit Wasser zu behandeln, wurden Lösungen des betreffenden Koagulators von geringerer Konzentration zugesetzt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 5.

			Teilchenzahl pro 384 μ^3
Ag-Koagulum	+ 10 ccm	reines Wasser und dann auf 1 : 1000 verdünnt	1·73 ± 0·07
„	+ 10 „	0·02-norm. NH_4NO_3 „ „ „ „ [2])	1·75 ± 0·05
„	+ 10 „	0·06 „ „ nur schlechte Auflösung	
S-Koagulum	+ 10 „	reines Wasser und dann auf 1 : 1000 verdünnt	2·54 ± 0·06
„	+ 10 „	0·01-norm. $NaCl$ „ „ „ „ „ [2])	2·53 ± 0·08
„	+ 10 „	0·03 „ „ „ „ „ „ [2])	2·44 ± 0·07
„	+ 10 „	0·04 „ „ „ „ „ „ „ [2])	2·48 ± 0·05
			M. 2·50
„	+ 10 „	0·06 „ „ „ „ „ „ „ [2])	2·13
„	+ 10 „	0·08 „ „ nur schlechte Auflösung	

[1]) Kolloidchemie, Leipzig 1912, S. 76.

[2]) Diese Verdünnungen waren natürlich mit Elektrolytlösung entsprechender Konzentration ausgeführt.

Diese Versuche zeigen, dass geringerer Elektrolytgehalt des Dispersionsmittels keinen vermindernden Einfluss auf die Teilchenzahl ausübt, solange der Elektrolytgehalt nicht solche Werte annimmt, dass er auch im Sol eine partielle Koagulation hervorrufen würde, und sprechen somit im Anschluss an das vorher Gesagte zugunsten der Ansicht, dass die Teilchen bei der Koagulation ihre individuellen Umgrenzungen bewahren und nur aneinander haften bleiben.

Uppsala, September 1912.

Die molekulare Association der Flüssigkeiten. I.

(Herrn D. Tyrer zur Erwiderung.)

Von

A. Batschinski.

(Eingegangen am 30. 9. 12.)

1. In Herrn Tyrers interessanter kritischer Studie über die Methoden zur Bestimmung der Associationsfaktoren von Flüssigkeiten[1]) findet der Leser auf den Seiten 56—57 folgende, auf meine in dieser Zeitschrift **75,** 665 (1911) veröffentlichte Abhandlung sich beziehende Zeilen:

„Die Batschinskische Methode . . . enthält . . . einen sehr bedenklichen Fehler. Bei der Berechnung der kritischen Temperatur mit Hilfe der oben angegebenen empirischen Beziehung verwandte Batschinski als kritische Dichte ϱ_c die beobachtete kritische Dichte bei der beobachteten kritischen Temperatur, während der Wert, der wirklich hätte Verwendung finden sollen, die kritische Dichte bei der wahren kritischen Temperatur der Flüssigkeit, die ausschliesslich aus Molekülen X_x besteht, ist."

2. Nach einer von mir im Jahre 1902 aufgestellten und seitdem von verschiedenen Seiten anerkannten Theorie sind die kritische Temperatur und der kritische Druck für eine associierte Flüssigkeit als die Funktionen von den Zustandskoordinaten T, p aufzufassen. Diese veränderlichen kritischen Grössen habe ich der Kürze und Klarheit wegen metakritische genannt. — Herr Tyrer behauptet, dass dasselbe auch für die dritte kritische Grösse, das kritische Volumen, gelte. — Diese Frage wurde von mir schon im Jahre 1902 gestellt; und die gemachte Untersuchung[2]) zeigte, dass entlang der sogenannten „Grenzkurve" das metakritische Volumen einer associierten Substanz von deren Zustande unabhängig ist, also dem kritischen Volumen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80,** 50 (1912).

[2]) Batschinski, Zeitschr. f. physik. Chemie **40,** 629 (1902); Bulletin des Naturalistes de Moscou **2/3,** 188 (1903).

im gewöhnlichen Sinne gleich ist. Die erwähnte Untersuchung bezog sich auf die Essigsäure im Temperaturintervalle von 100° bis zu der beobachteten kritischen Temperatur; seitdem habe ich ein Mittel gefunden, die Methode auch auf die niedern Temperaturen zu erstrecken; die neuen (noch nicht publizierten) Ergebnisse stimmen mit den frühern überein.

3. Herr Tyrer ist der Meinung, dass das Hydroxylsauerstoffatom in einem associierten Molekül grösseres Volumen einnimmt als in einem nicht associierten. Diese Meinung ist schon durch eine bekannte Erfahrungstatsache widerlegt. Das unimolekulare Methylformiat $C_2O_2H_4$ hat die kritische Dichte $\varrho_k = 0{\cdot}3489$; die mit dem Methylformiat isomere, aber associierte Essigsäure $x(C_2O_2H_4)$ hat beinahe dieselbe (beobachtete) kritische Dichte $\varrho_k = 0{\cdot}3506$. Dass für die im realisierbaren kritischen Zustande genommene Essigsäure die beobachtete kritische Dichte auch die „wahre" (metakritische) ist, wird zweifelsohne Herr Tyrer zugeben. Nun ist die Essigsäure in ihrem kritischen Zustande merklich associiert [nach Guye[1]) $x_k = 1{\cdot}46$; der Wert 1·30 scheint mir genauer zu sein]; also müsste sie nach Herrn Tyrers Ansichten eine kleinere kritische Dichte als Methylformiat haben. In Wirklichkeit aber ist ϱ_k für Essigsäure sogar etwas grösser als für Methylformiat (praktisch fallen beide Werte zusammen). Wie kann Herr Tyrer dies erklären?

4. Es kann etwas allgemeiner gezeigt werden, dass das Sauerstoffatom in den associierten, sowie in den nicht associierten Molekülen gleiches Volumen besitzt. Soviel das dürftige Material gestattet, kann man für den kritischen Zustand die Werte von den Atomvolumina berechnen, ähnlich wie Kopp dies für den gewöhnlichen Siedepunkt gemacht hat. So fand ich aus den S. Youngschen Daten für die kritischen Volumina von aliphatischen Verbindungen folgende Werte der „kritischen Atomvolumina" in ccm:

$$H_k = 15{\cdot}0,$$
$$O_k = 31{\cdot}1,$$
$$C_k = 25{\cdot}6.$$

Die folgende Tabelle enthält für 22 Substanzen die beobachteten kritischen Molekularvolumina Mv_k, daneben die nach der additiven Regel aus den Atomvolumina berechneten:

[1]) Agenda du Chimiste 1895, S. 488.

	Substanz	Mv_k beobachtet	Mv_k berechnet	% Differenz
Nicht associiert	Pentan	310·0	308·0	−1
	Hexan	366·9	363·6	−1
	Heptan	427·2	419·2	−2
	Oktan	489·9	474·8	−3
	Isopentan	307·3	308·0	+0
	Diisopropyl	356·7	363·6	+2
	Diisobutyl	481·8	474·8	−2
	Äther	282·2	283·5	+0
	Methylformiat	172·0	173·4	+1
	Äthylformiat	229·0	229·0	0
	Methylacetat	227·6		+1
	Propylformiat	284·5	284·6	+0
	Äthylacetat	286·0		−0
	Methylpropionat	281·7		+1
	Propylacetat	344·9	340·2	−1
	Äthylpropionat	344·0		−1
	Methylbutyrat	339·8		+0
	Methylisobutyrat	338·6		+0
Associiert	Methylalkohol	117·6	116·7	−1
	Äthylalkohol	167·0	172·3	+3
	Propylalkohol	219·5	227·9	+4
	Essigsäure	171·1	173·4	+1

Die relativen Differenzen sind etwa derselben Grössenordnung wie bei der Anwendung der Koppschen Regel, sowohl für die associierten Substanzen als auch für die nicht associierten. Man darf also behaupten, dass das „kritische Atomvolumen" des Sauerstoffs wie das der andern Elemente von der molekularen Association in erster Annäherung unabhängig ist.

5. Es sei folgendes nebenbei bemerkt. Da eine associierte Flüssigkeit aus Molekülen verschiedener Komplexität besteht, und der Grad dieser Komplexität beim Wechsel der Temperatur sich beständig ändert, so müsste Herr Tyrer in seiner Theorie das Atomvolumen des Hydroxylsauerstoffs im Molekül X_x als eine Funktion des Associationsfaktors x auffassen und nicht, wie er getan hat, einfach die Zahl 12·2 dafür annehmen.

6. Die Formel für die kritische (bzw. metakritische) Temperatur lautet:

$$\mathfrak{T} = \frac{16{\cdot}31\,(\eta\, T^3)^{2/7}}{\varrho_k^{1/7}}.$$

Die kritische Dichte ϱ_k tritt in diesem Ausdruck mit einem so kleinen Exponenten ein, dass merkliche Änderungen in ϱ_k die Grösse von $\mathfrak{T}$ nur schwach beeinflussen können. So hat die Verminderung von ϱ_k

um 30% (ich meine, dass Herr Tyrer in seiner Theorie kaum so starke Änderungen annimmt) die Vergrösserung von $\mathfrak{T}$ nur um 5% zur Folge. Daher ist es für mich unbegreiflich, wie Herr Tyrer zu den so grossen Differenzen zwischen $x(B)$ und x gelangen konnte, wie z. B. die für das Wasser auf S. 58 seiner Abhandlung angegebene. Vielleicht hat sich hier irgend ein Rechenfehler hineingeschlichen? Ich muss mich auf eine Mutmassung einschränken, weil Herr Tyrer leider nur die Endresultate seiner Berechnungen ohne irgend eine Zwischenstufe angibt.

7. Noch einige Worte über Herrn Tyrers Äusserung: „Es ist dem Autor immer als sehr unwahrscheinlich vorgekommen, dass Wasser als das erste Glied einer Reihe von Hydroxylverbindungen einen kleinern Associationsfaktor besitzen sollte als die Alkohole" (S. 58).

Der von Herrn Tyrer erwähnte Umstand scheint mir ganz plausibel zu sein. Die Glieder der Reihe: Wasser—Methylalkohol—Äthylalkohol—Propylalkohol—Butylalkohol weisen nach meinen Berechnungen (vgl. die folgende Notiz) zuerst eine regelmässige Vergrösserung, dann eine Verminderung der Association auf. Wir haben z. B. bei 16—20°:

		Differenz
Wasser	$x = 2{\cdot}13$	
		$+1{\cdot}30$
Methylalkohol	$x = 3{\cdot}43$	
		$+1{\cdot}00$
Äthylalkohol	$x = 4{\cdot}43$	
		$+0{\cdot}60$
Propylalkohol	$x = 5{\cdot}03$	
		$-0{\cdot}24$
Butylalkohol	$x = 4{\cdot}79$	

Es sei auch bemerkt, dass nach Sutherlands[1]) ausführlichen Berechnungen das flüssige Wasser ein Gemisch von Dihydrol $(H_2O)_2$ und Trihydrol $(H_2O)_3$ ist. Also müsste für das Wasser $2 < x < 3$ sein.

[1]) Phil. Mag. **50**, 460 (1900).

Moskau, Universität.

Die molekulare Association der Flüssigkeiten. II.

Von

A. Batschinski.

(Eingegangen am 30. 9. 12.)

1. Die vorliegende Notiz enthält die nach der in dieser Zeitschrift **75**, 665 (1911) von mir angegebenen Methode berechneten Werte des Associationsfaktors x für die sechs Alkohole und vier fette Säuren, für welche die Oberflächenspannung γ von Ramsay und Shields[1]) bestimmt wurde. Für das Propylalkohol berechnete ich die metakritische Temperatur $\mathfrak{T}$ nach der Formel (6) meiner erwähnten Abhandlung:

$$\frac{\mathfrak{T}\varrho_k^{1/7}}{(\eta T^3)^{2/7}} = 16{\cdot}31\,.$$

Für die übrigen Substanzen ist die kritische Dichte ϱ_k unbekannt: darum musste ich die weniger genaue Formel (7):

$$\mathfrak{T}\left[\frac{\varrho_0}{(\eta T^3)^2}\right]^{1/7} = 19{\cdot}4$$

benutzen. — Die Werte der Viskosität η berechnete ich mittels der bei Thorpe und Rodger[2]) angegebenen (Slotteschen) Formeln folgender Art:

$$\eta = \frac{C}{(1+bt)^n}.$$

2. Die Ergebnisse sind folgende:

Propylalkohol.

t^0	$\mathfrak{T}$	x
16·4	878·1	5·03
46·3	781·3	3·99
78·3	707·4	3·15

Isopropylalkohol.

t^0	$\mathfrak{T}$	x
16·3	914·3	6·33
46·3	778·6	4·51
78·3	684·5	3·23

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 467 (1893).

[2]) Phil. Trans. Roy. Soc. **185 A**, 397 (1894).

Butylalkohol.

t^0	$\mathfrak{T}$	x
17·4	959·4	4·79
45·7	849·4	3·81
77·9	760·7	3·03

Isobutylalkohol.

t^0	$\mathfrak{T}$	x
16·2	1058	6·50
46·4	886·5	4·70
78·4	768·1	3·49

Amylalkohol $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$.

t^0	$\mathfrak{T}$	x
16·4	1082	5·44
46·3	918·1	4·00
78·3	803·3	3·03

Allylalkohol.

t^0	$\mathfrak{T}$	x
14·8	767·7	3·55
46·4	700·0	2·93
78·4	654·9	2·49

Ameisensäure.

t^0	$\mathfrak{T}$	x
16·8	783·1	3·80
46·4	725·1	3·11
79·8	690·6	2·68

Propionsäure.

t^0	$\mathfrak{T}$	x
16·6	698·9	2·48
46·4	678·1	2·35
79·6	665·3	2·28
132·5	656·6	2·26

Buttersäure.

t^0	$\mathfrak{T}$	x
15·0	778·6	2·63
46·5	736·9	2·38
78·6	711·9	2·21
132·3	689·5	2·08

Isobuttersäure.

t^0	$\mathfrak{T}$	x
16·0	743·4	2·54
46·4	712·0	2·37
78·4	692·2	2·24
132·2	674·7	2·15

3. Ich kehre nochmals zur Frage über die Association des Wassers zurück. In meiner oben zitierten Abhandlung berechnete ich den Associationsfaktor des Wassers nach der erwähnten Formel (7), da seine kritische Dichte noch niemals mit Sicherheit experimentell bestimmt

worden ist. Es liegen aber in der Literatur verschiedene theoretische Berechnungen dieser Grösse vor; so geben an: Mathias $\varrho_k = 0{\cdot}333$; Dieterici $\varrho_k = \frac{1}{4{\cdot}025} = 0{\cdot}248$; Davis[1] $\varrho_k = 0{\cdot}329$; Goldhammer[2] $\varrho_k = 0{\cdot}335$. Endlich kann man ϱ_k aus den von mir (vgl. die vorhergehende Notiz) gefundenen Werten von den kritischen Atomvolumina der Elemente O und H berechnen; auf diese Weise bekommt man für Wasser das kritische Molekularvolumen $Mv_k = 31{\cdot}1 + 2\,.\,15 = 61{\cdot}1$, woraus $\varrho_k = \frac{18}{61{\cdot}1} = 0{\cdot}295$. Unter Annahme $\varrho_k = 0{\cdot}295$ habe ich mittels der Formel (6) die Werte der metakritischen Temperatur des Wassers neu berechnet und gefunden:

t^0	$\mathfrak{T}$
0	752
20	678
40	635
60	609
80	592
100	582

Die Resultate sind identisch mit den früher publizierten, die nach der Formel (7) erhalten wurden. Es folgt daraus, dass auch die Werte des Associationsfaktors mit den frühern identisch sind.

[1]) Beibl. **34**, 246 (1910).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 590 (1910).

Moskau, Universität.

Bemerkung über die Berechnungsweise der apillaritätskonstante. Die Regel von Eötvös-Ramsay.)er Kompressibilitätskoeffizient der Flüssigkeiten.

Von

Petru Bogdan.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 10. 12.)

Bekanntlich berechnet man die Kapillaritätskonstante einer Flüssig-
it nach der Röhrenmethode mittels der Formel:

$$\gamma = {}^1/_2\, ghr\, (\varrho - \sigma).$$

In dieser Formel bedeutet g die Erdbeschleunigung, r den Radius
r Kapillarröhre, h die Höhe der in der Röhre aufgestiegenen Flüssig-
itssäule, ϱ und σ die Dichten der Flüssigkeit, bzw. des Dampfs. Mit
n so erhaltenen γ-Werten hat Eötvös die bekannte Formel:

$$\gamma v^{2/3} = 0{\cdot}227\,(T - T')$$

fgestellt; später haben Ramsay und Shields die Formel:

$$\gamma\,(Mv)^{2/3} = k\,(\tau - d)$$

rgeschlagen.

Es lässt sich leicht beweisen, dass, wenn man die Oberflächen-
annung γ mittels der einfachern Formel:

$$\gamma = {}^1/_2\, grh\varrho,$$

o unter Vernachlässigung von σ, berechnet, die Oberflächenenergie
$^{2/3}$ bei vielen Flüssigkeiten eine lineare Funktion bis an den kritischen
nkt ist, dass also:

$$\gamma v^{2/3} = k\,(T_k - T) = k\tau,$$

k die Konstante, v das Molekularvolumen, T_k die kritische Tempe-
tur, T die absolute Versuchstemperatur.

In den folgenden Tabellen bedeutet:

= die Temperatur nach Celsius,

= $\gamma_R v^{2/3}$ = die molekulare Oberflächenenergie, so wie sie von Ramsay und Shields berechnet worden ist, also mit:

$$\gamma = {}^1/_2\, grh\,(\varrho - \sigma),$$

= dieselbe Grösse, aber mit $\gamma = {}^1/_2\, grh\varrho$; dann ist $S = L\dfrac{\varrho}{\varrho - \sigma}$.

Man hat stets S aus L durch Multiplikation mit $\frac{\varrho}{\varrho - \sigma}$ erhalten; $M = k(T_k - T)$ die lineare Funktion, die die Änderung von S mit der Temperatur wiedergibt.

Das benutzte Zahlenmaterial ist der Arbeit von **Ramsay** und **Shields**[1]) entnommen worden.

Essigsäureäthyl $CH_3 . COO . C_2H_5$

t^0	L	S	M
20	500·7	500·8	500·9
80	367·2	367·8	370·8
140	231·9	237·2	240·7
180	143·0	151·9	153·9
200	98·9	109·1	110·6
220	56·8	67·4	67·2
240	15·9	23·2	23·8
245	7·2	12·2	13·0

$M = 2{\cdot}168\,(251 - t)$

Kohlenstofftetrachlorid CCl_4

t^0	L	S	M
20	—	540·4	539·0
80	414·6	416·3	416·0
140	288·1	293·5	293·0
180	204·8	213·8	211·1
220	118·9	131·0	129·1
260	35·9	46·5	47·1
270	21·7	31·6	26·6

$M = 2{\cdot}049\,(283 - t)$

Äther $C_2H_5 - O - C_2H_5$

t^0	L	S	M
100	186·9	192·8	191·8
120	143·6	151·3	151·0
130	122·0	130·5	130·6
140	100·4	109·5	110·2
150	78·7	88·1	89·8
160	58·6	68·1	69·4
170	39·0	48·0	49·0
180	19·9	27·1	28·6
185	12·3	18·3	18·4
190	5·5	12·4	8·2

$M = 2{\cdot}04\,(194 - t)$

Ameisensäuremethyl $HCOOCH_3$

t^0	L	S	M
20	383·9	384·5	384·5
40	343·2	344·3	344·9
60	302·5	304·5	305·3
80	262·0	265·2	265·6
100	221·2	225·7	226·0
120	180·3	185·9	186·3
140	138·3	146·2	146·7
160	97·1	106·4	107·0
180	57·3	67·0	67·4
200	19·2	26·3	27·7
210	4·0	7·3	7·9

$M = 1{\cdot}982\,(214 - t)$

Benzol C_6H_6

t^0	L	S	M
80	425·1	426·5	429·5
120	341·6	345·0	347·1
160	256·9	263·2	264·7
200	172·5	182·3	182·3
240	89·0	101·4	99·9
260	48·6	60·4	58·7
280	9·0	17·6	17·5

$M = 2{\cdot}06\,(288{\cdot}5 - t)$

Chlorbenzol $C_6H_5 . Cl$

t^0	L	S	M
150	423·2	425·6	425·4
190	340·0	344·7	344·7
230	256·2	264·1	264·1
270	171·9	183·5	183·5
300	109·7	123·0	123·0
320	71·5	85·2	82·7
333	46·7	59·6	56·5

$M = 2{\cdot}016\,(361 - t)$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 12, (1883).

Diese Tabellen zeigen, dass die mit den Werten $\gamma = \frac{1}{2} g r h \varrho$ berechneten molaren Oberflächenenergien sich mit der Temperatur bis zum kritischen Punkt linear ändern; die Werte der molaren Oberflächenenergien, für einige Substanzen, durch eine Formel:

$$\gamma v^{2/3} = k(t_k - t)$$

ausgedrückt werden können.

Diese Feststellung zwingt uns, die folgende Frage aufzuwerfen: Wie soll man die Kapillaritätskonstante berechnen, mit der Formel:

$$\gamma = \frac{1}{2} g r h (\sigma - \varrho),$$

oder mit einfachern Formel:

$$\gamma = \frac{1}{2} g r h \varrho.$$

Die Erscheinung der „Pressung"[1]) wird uns in den Stand setzen, zwischen diesen zwei Möglichkeiten zu entscheiden.

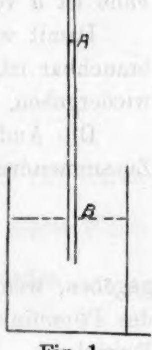


Fig. 1.

Angenommen, dass sich in einer kapillaren Röhre eine benetzende Flüssigkeit befindet, diese steigt in der Röhre bis in A. Die Flüssigkeit wird in dieser Röhre gedehnt, und ihr Dampfdruck ist in A p', während in B die Flüssigkeit den Dampfdruck p besitzt. Ist h die Höhe der flüssigen Säule BA, so ist:

$$p - p' = g h \sigma.$$

Wegen der Ausdehnung sinkt der Dampfdruck der Flüssigkeit von p bis p'; die Kraft, welche diese Ausdehnung bewirkt, ist pro qcm $\frac{2\gamma}{r}$, sie ist nach oben gerichtet. Die Beziehung zwischen der Druckänderung und der Änderung des Dampfdrucks ist:

$$\frac{\Delta P}{dp} = \frac{\varrho}{\sigma}, \tag{1}$$

wo ΔP die Druckverminderung, bzw. -vermehrung, dp die Dampfdruckerniedrigung, bzw. -erhöhung, ϱ und σ die Dichten der Flüssigkeit, bzw. des Dampfs bedeuten. Die Beziehung (1) ist aus den Gibbsschen Gleichungen abgeleitet worden[2]). In unserem Falle haben wir:

$$\Delta P = -\frac{2\gamma}{r}, \quad dp = -(p - p') = -g h \sigma$$

[1]) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, II. Bd., II. Teil, S. 362 (1902).

[2]) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, II. Bd., II. Teil, S. 132 (1902).

und:
$$\frac{\Delta P}{dp} = \frac{\frac{2\gamma}{r}}{gh\sigma} = \frac{\varrho}{\sigma},$$
oder:
$$\gamma = \tfrac{1}{2} ghr\varrho.$$

Um die **Oberflächenspannung** γ zu berechnen, braucht man also die **orthobarische Dichte** σ der **Dämpfe** von der **Flüssigkeitsdichte** ϱ **nicht abzuziehen**. Dieser Schluss rechtfertigt auch die **Poyntingsche**[1]) Ableitung der Beziehung (1); auch in diesem Falle ist σ von ϱ nicht abgezogen worden.

Damit wir mit den Umständen, unter welchen die Beziehung (1) brauchbar ist, besser bekannt werden, wollen wir deren Ableitung hier wiedergeben.

Die Änderung des chemischen Potentials einer Flüssigkeit durch Zusammendrücken ist durch die Formel:
$$\left(\frac{d\mu_1}{\Delta P}\right)_{t,m} = \left(\frac{dv}{d_{m_1}}\right)_{t,p,m} = \frac{1}{\varrho}$$
gegeben, wenn m_1 in g ausgedrückt wird. Ausserdem ist die Änderung des Potentials eines vollkommenen Gases mit dem Druck durch die Formel:
$$d\mu_1 = aTd\ln p \qquad (2)$$
gegeben; a ist die Gaskonstante für 1 g; ist das Gas nicht vollkommen, so ist a nicht mehr der Gaskonstante gleich; für kleine Druckänderungen kann man aber diese Grösse als konstant ansehen, und die Beziehung (2) bleibt bestehen, nur hat a einen andern Wert als die Gaskonstante für die idealen Gase. Ausserdem haben wir in jedem Falle:
$$\frac{aT}{p_1} = V = \frac{1}{\sigma},$$
wenn p_1 den Dampfdruck darstellt. Dann ist:
$$d\mu_1 = \frac{\Delta P}{\varrho} = aTd\ln p_1 = aT\frac{dp_1}{p_1} = \frac{dp_1}{\sigma},$$
was zu:
$$\frac{\Delta P}{dp} = \frac{\varrho}{\sigma}$$
führt. Diese Beziehung ist, wie man sieht, allgemein; sie gilt auch für den Fall, dass die Dämpfe den Gasgesetzen nicht folgen, weil a, das die Abweichung von den Gesetzen idealer Gase wiedergibt, aus der Beziehung eliminiert worden ist. Die Beziehung:

---
[1]) **Ostwald**, Lehrb. d. allgem. Chemie, II. Bd., II. Teil, S. 363 (1902).

$$\frac{\Delta P}{dp} = \frac{\varrho}{\sigma}$$

ilt also auch für höhere Temperaturen, wo σ gegenüber ϱ nicht mehr u vernachlässigen ist. Es folgt aber aus dem Gesagten, dass auch:

$$\gamma = {}^1\!/_2\, g h r \varrho$$

ei höhern Temperaturen anwendbar ist. Diese Berechnungsweise von bietet auch den Vorteil, dass die $\gamma v^{2/3}$-Werte bei vielen Flüssigkeiten ine lineare Änderung mit der Temperatur zeigen, wenn die Kapillaritskonstante mit der Formel:

$$\gamma = {}^1\!/_2\, g h r \varrho$$

usgerechnet worden ist. Die Beziehung von:

$$\gamma = {}^1\!/_2\, g h r \varrho \quad \text{zu} \quad \gamma = {}^1\!/_2\, g h r (\varrho - \sigma)$$

eigt, dass die neuen $\gamma v^{2/3} = S$ aus den Ramsayschen (L) durch Iultiplikation mit $\frac{\varrho}{\varrho - \sigma}$ erhalten werden können. Eben in dieser Weise t die Berechnung von S-Werten aus L durchgeführt worden:

$$S = L \frac{\varrho}{\varrho - \sigma}.$$

Die oben angegebene Berechnungsweise von γ erhält eine kräftige tütze, wenn wir einen Vorgang betrachten, der mit dem Gleichgewicht n Kapillarröhren grosse Ähnlichkeit zeigt. In einem smometer nämlich befinde sich eine Flüssigkeitssäule, ie oben in A mit dem Dampfdruck p' bei dem Niveau A ich im Gleichgewicht befindet und ebenso unten mit dem ampfdruck p des reinen Lösungsmittels. Wegen der Pressung" nämlich ist der Dampfdruck der Säule AB n B $p > p'$. Der osmotische Druck der Lösung ist dem ydrostatischen Drucke der flüssigen Säule AB gleich esetzt worden; bei der Berechnung dieses Drucks ist iemals σ von ϱ abgezogen worden. Wollte man σ von ϱ bziehen, so würde ein solcher Vorgang zu dem unmöglichen Schluss ihren, dass in der Nähe des kritischen Punkts der osmotische Druck ehr klein, fast Null wäre.

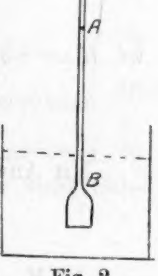


Fig. 2.

Was soeben dargelegt wurde, lässt sich auch mathematisch ausrücken. Wir betrachten die drei Gleichungen:

$$\frac{\Delta P}{dp} = \frac{\varrho}{\sigma}, \tag{1}$$

$$\Delta P . V = n . RT, \tag{2}$$

$$\frac{p-p'}{p'} = \frac{dp}{p} = \frac{n}{N} \tag{3}$$

und wenden sie auf eine verdünnte Lösung an, die in einem Manometerrohr sich einerseits mit dem Lösungsmittel (unten an der Säule), anderseits mit dem Dampfdruck, der in der Höhe von A herrscht, im Gleichgewicht befindet. Gleichung (1) gibt die Wirkung der „Pressung“ an, Gleichung (2) besagt, dass der durch den hydrostatischen Druck (ΔP) der Säule AB (Fig. 1) gemessene osmotische Druck dem Druck gleich ist, den n Mole eines vollkommenen Gases im Volumen V auf die Gefässwände ausüben. Gleichung (3) endlich ist nichts anderes als die empirische Formel von Raoult, die die relative Dampfdruckerniedrigung als Funktion des Verhältnisses der Zahl gelöster Mole (n) zu denen des Lösungsmittels (N) angibt.

Wählen wir zunächst solche Temperaturen, bei denen der gesättigte Dampf des Lösungsmittels den Gasgrenzgesetzen folgt. Dann ergibt sich aus (1) und (3) leicht die Formel (2).

Wir schreiben (1) als:

$$\Delta P = dp \cdot \frac{\varrho}{\sigma} \cdot$$

Der Dampf ist ein ideales Gas vom Molargewicht M, also kann man setzen:

$$p \cdot \frac{M}{\sigma} = RT,$$

wo $R = 8{\cdot}317 . 10^7$ die Konstante idealer Gase ist. Mithin:

$$\Delta P = \varrho \cdot \frac{dp}{p} \cdot \frac{RT}{M} \cdot$$

Mit Anwendung von (3) findet man:

$$\Delta P = \varrho \cdot \frac{RT}{M} \cdot \frac{n}{N} \cdot$$

$\frac{N.M}{\varrho} = V$ ist aber das Volumen der Lösung, die n Mole enthält; also:

$$\Delta P = \frac{n.RT}{V},$$

oder:

$$\Delta P.V = n.RT.$$

Umgekehrt folgt aus der Gültigkeit von (2) und (3) die Richtigkeit der Formel (1). Die Relation:

$$\frac{\Delta P}{dp} = \frac{\varrho}{\sigma}$$

n streng als eine Konsequenz der Theorie verdünnter Lösungen anehen werden. Gleichung (3) ist von **Raoult** experimentell begründet rden und gilt für Temperaturen, die nicht sehr weit von der genlichen abweichen. Gleichung (2), die besagt, dass der osmotische ick dem Gasdruck von n Molen gleich ist, gilt für alle Temperaturen, onders wenn n sehr klein ist. Nimmt man die Gleichung (1) auch für alle Temperaturen gültig an, so kann man also bestimmen, was $\frac{p-p'}{p'} = \frac{n}{N}$ bei hohen Temperaturen wird, wo der Dampf nicht hr als ideales Gas angesehen werden darf. Aber nach dem Gesagten n man an der Gültigkeit von (1) auch bei hohen Temperaturen ht zweifeln. Gilt R für die vollkommenen Gase, so müssen wir für se hohen Temperaturen R' in der Formel:

$$p \cdot \frac{M}{\sigma} = R'.T,$$

zen, wenn der Dampf kein ideales Gas mehr ist.

Aus der Kombination dieser Formel mit (1) folgt:

$$\Delta P = \varrho \cdot \frac{dp}{p} \cdot \frac{R'T}{M},$$

Beziehung zwischen osmotischem Druck und relativer Dampfdruckpression. Man kann sie schreiben:

$$\frac{M}{\varrho} \cdot \frac{\Delta P}{R'T} = \frac{dp}{p}. \tag{4}$$

Diese Formel (4) erlaubt, für jede Temperatur die Depression $\frac{dp}{p}$ berechnen. Nehmen wir Äther als Lösungsmittel und lösen in 0 Mol davon bei gewöhnlicher Temperatur (20°) 1 Mol einer Subnz, so ist:

$$\frac{n}{N} = \frac{1}{100}.$$

rechnet man mit $T = 293$, $\varrho = 0{\cdot}7143$, $R' = 7{\cdot}97 . 10^7$, $M = 74$ und

$$\Delta P = \frac{8{\cdot}317 . 10^7 . 293}{\frac{100 . 74}{0{\cdot}7143}},$$

findet man für 20°: $\frac{dp}{p} = \frac{1{\cdot}04}{100}$,

ne Zahl, die um 4 % der Zahl $^1/_{100}$ abweicht, die wir hätten finden issen.

Für: $T = 423$, $\varrho = 0.5179$, $R' = 5.58 . 10^7$

und den osmotischen Druck:

$$\Delta P = \frac{8.317 . 10^7 . 423}{\frac{100 . 74}{0.5179}}$$

finden wir:

$$\frac{dp}{p} = \frac{1.5}{100},$$

d. h. eine Zahl, die um 50% von der durch $n : N = 1 : 100$ gegebenen abweicht.

Im allgemeinen berechnen wir den osmotischen Druck nach:

$$\Delta P . V = RT,$$

wo $V = \frac{N . M}{\varrho}$ für eine gegebene Temperatur das Volumen darstellt, in dem 1 Mol enthalten ist. Dann ist:

$$\Delta P = \frac{RT}{V} = \frac{\varrho . RT}{N . M}$$

und:

$$\frac{M}{\varrho} \cdot \frac{\Delta P}{R' T} = \frac{dp}{p} = \frac{M}{\varrho} \cdot \frac{\varrho}{N . M} \cdot \frac{RT}{R' T} = \frac{R}{R'} \cdot \frac{1}{N}.$$

Die relative Dampfdruckerniedrigung $\frac{dp}{p}$ irgend einer bestimmten verdünnten Lösung variiert mit der Temperatur, weil für alle Lösungsmittel R' abnimmt, wenn die Temperatur steigt. Es folgt, dass $\frac{dp}{p}$ mit der Temperatur im Verhältnis $\frac{R}{R'}$ wächst, oder, was dasselbe ist, die Formel:

$$\frac{dp}{p} = \frac{R}{R'} \cdot \frac{1}{N} = \frac{1}{\frac{R'}{R} \cdot N}$$

zeigt, dass für irgend eine bestimmte verdünnte Lösung die Zahl der Mole des Lösungsmittels $N' = \frac{R'}{R} \cdot N$ im Verhältnis $\frac{R'}{R}$ abnimmt. Um die Molzahl des Lösungsmittels auf $\frac{R'}{R} \cdot N$ statt N zu bringen, muss das Molargewicht im Dampfzustande eine Änderung erfahren, und zwar muss es im Verhältnis $\frac{R}{R'}$ zunehmen.

Das erlaubt uns, einen wichtigen Schluss zu ziehen. Zur Erklärung der Abweichungen der reellen Gase von den Gesetzen des idealen Zu-

nds stehen uns zwei Theorien zur Verfügung. Zunächst ist die eorie von van der Waals zu erwähnen; die Molekularattraktion verndert die lebendige Kraft der Molekeln, die auf die ihnen im Wege henden Wände auftreffen; das Molargewicht bleibt konstant. e zweite Theorie hat Drucker aufgestellt, nach ihr erklären sich Abweichungen aus der Polymerisation der Molekeln; van der als nimmt in den gesättigten Dämpfen eine unveränderliche Moleargrösse an; nach dieser Theorie muss für eine Lösung gegebener nzentration $\frac{n}{N} = \frac{1}{100}$ die relative Dampfdruckerniedrigung unabngig von der Temperatur sein, wenn der Dampf ein ideales Gas denn $\frac{n}{N}$ ist auch unabhängig. Nach Drucker ist, wenn bei einer gebenen Temperatur die Konstante R' des gesättigten Dampfs einen rt $R' < R$ hat, diese Differenz durch die Bildung von polymeren lekeln zu erklären; demnach ist das mittlere Molargewicht grösser. se Zunahme des Molargewichts drückt sich in dem Verhältnis $\frac{R}{R'}$, so dass bei gegebener Temperatur das mittlere Molargewicht des ättigten Dampfs immer durch $\frac{R}{R'} \cdot M$ gegeben ist.

Da die Molzahl N sich aus der Division des Gewichts a der Subz mit dem Molargewicht M ergibt, so haben wir:

$$N' = \frac{a}{\frac{R}{R'} \cdot M} = \frac{R'}{R} \cdot \frac{a}{M} = \frac{R'}{R} \cdot N.$$

e man erkennt, sieht die Theorie von Drucker diese Zunahme der lzahl in dem Verhältnis $\frac{R'}{R}$ vor, die wir durch Berechnung gefunden pen. Folglich muss, um stets den Parallelismus zwischen:

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{dp}{p}$$

d $\frac{n}{N}$ zu wahren, bei gegebener Temperatur als Molargewicht stets $\cdot M$ genommen werden, wo R' die Konstante des gesättigten Dampfs diese Temperatur ist. Wir haben also für jede Temperatur nur:

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{dp}{p} = \frac{n}{N'}$$

und beide Beziehungen wachsen zu gleicher Zeit und im selben Verhältnis mit der Temperatur.

Das Vorstehende lässt sich wie folgt zusammenfassen. Verhält sich der gesättigte Dampf wie ein vollkommenes Gas, so lässt sich aus der Gleichung, die den osmotischen Druck definiert, und aus dem Raoultschen Gesetze die Richtigkeit der Formel:

$$\frac{\varDelta P}{dp} = \frac{\varrho}{\sigma}$$

ableiten. Falls dagegen der gesättigte Dampf den idealen Gasgesetzen nicht folgt, wächst das Verhältnis $\frac{dp}{p}$ mit der Temperatur, R' nimmt ab; und wenn man als Molargewicht des Stoffs $\frac{R}{R'}M$ annimmt, so ist das Gesetz von Raoult stets erfüllt. Man hat allgemein:

$$\frac{dp}{p} = \frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{\frac{R'}{R} \cdot N}$$

für eine verdünnte Lösung; da das Gesetz, welches den osmotischen Druck als Funktion der Temperatur darstellt, für verdünnte Lösungen die Gestalt des Gasgrenzgesetzes hat, so kommt man in diesem Falle auch zu der Relation:

$$\frac{\varDelta P}{dp} = \frac{\varrho}{\sigma}.$$

Denn aus:

$$p \cdot \frac{M}{\sigma} = R'T$$

und:

$$\varDelta P \cdot \frac{N.M}{\varrho} = n.RT$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{n}{\frac{R'}{R} \cdot N}$$

ergibt sich:

$$\varDelta P = \varrho \cdot \frac{n}{N} \cdot \frac{RT}{M} = \varrho \cdot \frac{n}{N} \cdot R \cdot \frac{p}{\sigma R'} = \frac{\varrho}{\sigma} \cdot \frac{R'}{R} \cdot \frac{dp}{p} \cdot \frac{R}{R'} = \frac{\varrho}{\sigma} dp,$$

und somit:

$$\frac{\varDelta P}{dp} = \frac{\varrho}{\sigma}$$

gültig für Temperaturen, die vom kritischen Punkte nicht weit entfernt sind. Die vorstehenden Überlegungen zeigen, dass die Temperaturvariation von:

$$\frac{p - p'}{p'}$$

eine verdünnte Lösung mit der Theorie von van der Waals zwar
räglich ist, aber eine kompliziertere Formulierung verlangt als in
Theorie von Drucker, dessen Ansatz den von uns oben aufge-
lten Formeln eng verwandt ist. Die Theorie von Drucker erlaubt,
Raoultsche Gesetz zu verallgemeinern, das in der Gestalt:

$$\frac{p-p'}{p'} = \frac{n}{\frac{R'}{R} \cdot N}$$

alle Temperaturen anwendbar ist. Die oben mitgeteilten Rech-
gen erlauben uns, die Vermutung auszusprechen, dass die Zunahme
$\frac{p-p'}{p'}$ im Verhältnis $\frac{R}{R'}$ erfolgen wird.

eziehungen zwischen Elastizitätskoeffizienten, innerem Druck und Dampfdruck von Flüssigkeiten.

Betrachten wir von neuem die obige Figur. Die gehobene Flüssig-
in der Kapillare ist ausgedehnt worden; ihr Dampfdruck bei A
p', in B $p > p'$. Wenn wir Flüssigkeit von B nach A bringen,
nt sich diese aus; für 1 Mol geht das Volumen der Flüssigkeit von
n v' über, und die dabei gewonnene Arbeit ist:

$$(P+p)(v'-v).$$

ist der innere Druck der Flüssigkeit, p deren Dampfdruck. Diese
sdehnung ist isotherm auszuführen. Von A nach B können wir die
ssigkeit isotherm und reversibel überdestillieren lassen; die dabei
eistete Arbeit beträgt für 1 Mol:

$$p'(V'-v') - RT \log n \frac{p}{p'} - p(V-v).$$

zen wir die bei diesem isothermen, reversiblen Kreisprozesse ge-
tete Arbeit gleich Null, so wird:

$$P+p)(v'-v) + p'(V'-v') - RT \log n \frac{p}{p'} - p(V-v) = 0.$$

Für Temperaturen, für welche:

$$p'(V'-v') = p(V-v)$$

bekommen wir:

$$(P+p)(v'-v) = RT \log n \frac{p}{p'} = RT \frac{p-p'}{p'}.$$

R ist der Gaskonstante nur dann gleich, wenn die Dämpfe dem
alen Gaszustande nahe sind. Wenn wir die Flüssigkeit von A nach

B bringen, so komprimiert sie sich unter dem hydrostatischen Druck der Säule BA; dieser Druck beträgt:

$$g h \varrho .$$

Wenn wir mit E den Elastizitätskoeffizienten der Flüssigkeit bezeichnen, so können wir schreiben:

$$\frac{g h \varrho}{\frac{v' - v}{v}} = E,$$

was zu:

$$v' - v = \frac{v g h \varrho}{E}$$

führt. Aus (1) und (2) bekommen wir:

$$(P + p) \frac{v g h \varrho}{E} = R T \frac{p - p'}{p'} .$$

Weil:

$$p - p' = g h \sigma , \quad \frac{R T}{p'} = V = \frac{M}{\sigma} ,$$

haben wir ferner:

$$(P + p) \frac{v g h \varrho}{E} = g h M .$$

Berücksichtigen wir, dass $v = \frac{M}{\varrho}$ ist, so ist:

$$\frac{P + p}{E} = 1 .$$

Die Ableitung gilt nur für Temperaturen, für welche $p'(V' - v') = p(V - v)$ ist; diese Beziehung ist sicher erfüllt für Temperaturen, die entfernt von der kritischen liegen.

Für ein Gas $P = 0$; es bleibt $p = E$. Bei niedrigen Temperaturen ist p klein gegenüber P; dann ist:

$$E = P ,$$

E ist bekanntlich ein Druck. Seine Dimension ist $ML^{-1} T^{-2}$, wie bei einem Drucke. Wir können weiter den Kompressibilitätskoeffizienten β einführen:

$$\beta = \frac{1}{E} = \frac{1}{P} .$$

Dann haben wir:

$$P \beta = 1 .$$

Der Elastizitätskoeffizient einer Flüssigkeit ist gleich ihrem innern Drucke ($E = P$); das Produkt aus dem innern Drucke und dem relativen Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeit ist gleich 1; ($P\beta = 1$).

Die Richtigkeit dieser Schlüsse kann leicht geprüft werden, wenn [r] die β-Werte aus den P-Werten ausrechnen und mit den experi[me]ntell gefundenen β vergleichen.

Zur Berechnung des innern Druckes P können wir folgendermassen [ver]fahren: durch Verdampfen können wir der Flüssigkeit ein kleines [Vo]lumen dv entziehen; die dazu nötige Arbeit beträgt $P.dv$; dieser [Au]sdruck stellt die latente innere Verdampfungswärme vor, je nach der [Zu]sammensetzung der Dämpfe kann dv das Volumen einer einfachen [ode]r doppelten usw. Molekel sein. Um ein neues Volumen dv zu ver[dam]pfen, muss man von neuem die Arbeit $P.dv$ aufwenden, weil jedes[ma]l der innere Druck P bei konstanter Temperatur konstant bleibt. Im [Gan]zen muss man für das Volumen v die Arbeit:

$$\int_0^v P.dv = Pv$$

[auf]wenden; Pv ist der innern Verdampfungswärme l_1 gleich:

$$Pv = l_1.$$

Für 1 g Substanz ist $v = \frac{1}{\varrho}$, wenn ϱ die Dichte der Flüssigkeit [dar]stellt. Dann haben wir:

$$P = \frac{l_1}{v} = l_1\varrho.$$

Wir können leicht l_1 aus der Verdampfungswärme durch Abziehen [der] äussern Arbeit gewinnen. Das Produkt $l_1\varrho$ gibt uns einfach den [inn]ern Druck. Wir haben schliesslich:

$$\beta = \frac{1}{P} = \frac{1}{l_1\varrho}.$$

Diese Berechnung ist bei Temperaturen auszuführen, die von der [krit]ischen genug entfernt sind, wo p neben P zu vernachlässigen und [$p(V$]$-v) = p'(V'-v')$ ist.

In den Tabellen von Landolt-Börnstein (1905) finden wir die [exp]erimentell gefundenen β-Werte auf Megadynen bezogen; man muss [also] $\frac{1}{l_1\varrho}$ mit 10^6 multiplizieren. Wir erhalten dann:

$$\beta_1 = \frac{10^6}{l_1\varrho}.$$

Die folgende Tabelle enthält die Werte von l_1, ϱ, β_1 und β (ex[per]imentell gefunden).

	t^0	$l_1 \cdot 10^{-9}$	ϱ	$\beta_1 10^6$	$\beta \cdot 10^6$	
Äther	20	3·5	0·7143	400	180	l_1 ist der **Winkelmann**schen Formel entnommen worden
	50	3·25	0·6764	448	280	
	100	2·95	0·6105	563	539	
Wasser	0	23·3	0·9999	430	525	
	100	20·7	0·9586	505	478	
Äthylalkohol	20	10·24	0·7626	128	101	**Quincke**
	100	7·50	0·7174	186	280	
	185	5·0 appr.	0·58 appr.	344	320	**Barus**
$CH_3COOC_2H_5$	20	4·62	0·9005	240	104	104 ist bei 13·3°
	80	3·26	0·8245	371	250	250 ist bei 99·6°
CH_3OH	20	11·26	0·79	112	104	
„	100	9·52	0·714	197	221	
SO_2	0	3·83	0·914	286	302	
CS_2	19·4	3·37	1·264	234	ca. 100	
CCl_4	20	1·95	1·594	321	ca. 80	
CH_3COOH	20	3·52	0·953	300	ca. 41	
Hg	360	1·84	11·7	28	3·9	3·9 ist bei 0°.

Beim *Hg* ist die Verdampfungswärme für 0° nicht bekannt. Die Tensionen des Quecksilbers (**Ramsay** und **Young**) gestatten, für 60° die Verdampfungswärme $2{\cdot}942 \,.\, 10^9$ zu berechnen; mit $\varrho = 13{\cdot}45$ erhält man $\beta_1 = 25 \,.\, 10^{-6}$.

Aus der vorigen Tabelle kann man entnehmen, dass für viele Substanzen die mit der Formel $\frac{1}{l\varrho}$ berechneten β-Werte mit den experimentell gefundenen gut übereinstimmen. Die Abweichungen erklären sich leicht durch Temperatur- und besonders Druckdifferenzen, sowie auch durch die Unsicherheit einiger der experimentellen Daten. Die Berechnung von $\beta_1 = \frac{1}{l\varrho}$ setzt voraus, dass der Druck, dem die Flüssigkeit unterliegt, sehr klein ist.

Die „associierten Flüssigkeiten“.

Wir haben schon gesehen, dass $\gamma v^{2/3}$ für viele Flüssigkeiten eine lineare Funktion der Temperatur ist:

$$\gamma v^{2/3} = K(t_k - t).$$

Die Konstante K ist für viele Flüssigkeiten nahe 2; für eine Reihe von Substanzen ist $K > 2$[1]). Wir wollen jetzt sehen, welche Resultate man erhält, wenn man $\gamma = {}^1\!/_2 grh\varrho$ bei den sogenannten „associierten“

[1]) **Walden** und **Swinne**. Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 700 (1912). Dort findet man auch eine reiche Literatur.

ssigkeiten anwendet. Die von **Ramsay** und **Shields** ausführlich ersuchten zwei Alkohole CH_3OH und C_2H_5OH geben folgende len ($\tau = t_k - t$):

Methylalkohol			Äthylalkohol		
	$\gamma v^{2/3}$ gef.	$\tau(2{\cdot}189 - 0{\cdot}159\,\tau^{1/3})$	t	$\gamma v^{2/3}$ gef.	$\tau(2{\cdot}139 - 0{\cdot}0113\,\tau^{3/4})$
0	271·4	271·4	20	331·0	331·8
0	187·8	190·8	80	261·8	264·7
0	145·6	145·1	120	210·0	211·9
0	132·2	132·9	160	151·8	151·9
0	96·15	93·4	200	83·3	84·0
0	35·45	35·2	220	47·36	46·7
0	18·34	18·47	230	26·38	27·0
4	11·4	11·4	240	6·71	6·55

Man kann also die $\gamma v^{2/3}$-Werte durch eine Formel:

$$\tau(K - B\tau^m)$$

tellen; K ist nahe 2; B ist eine Konstante; m kann von Substanz Substanz variieren ($m = 1/3$, $m = 3/4$).

Für Essigsäure lassen die experimentell gefundenen $\gamma v^{2/3}$-Werte gut durch eine Formel $\gamma v^{2/3} = \tau(1{\cdot}627 - 0{\cdot}00131\,\tau)$ darstellen.

t^0	$\gamma v^{2/3}$ gef.	berechnet
20	371·2	371·4
130	262·7	263·5
170	216·7	216·7
210	165·6	165·1
250	109·2	109·6
280	63·59	65·28

Man kann die gefundenen Resultate folgendermassen allgemein drücken:

Für alle flüssigen Substanzen ist die Änderung von $\gamma v^{2/3}$ mit der nperatur durch eine Formel:

$$\gamma v^{2/3} = \tau(K - B\tau^m)$$

eben; der Wert von K ist von 2·1 nicht weit entfernt; doch finden Substanzen, für welche K bald kleiner, bald grösser als 2·1 ist; variiert von Substanz zu Substanz, $m = 1$, $1/3$, $3/4$ usw. Für sehr e Substanzen ist $B = 0$, so dass:

$$\gamma v^{2/3} = K\tau$$

ar mit der Temperatur abnimmt. Wir haben keinen Grund anzumen, dass die Werte $B = 0$, $K = 2{\cdot}1$ von der Komplexbildung den Flüssigkeiten bedingt sind. Es handelt sich vielmehr dabei um

empirische Beziehungen, welche ihre vollständige Erklärung erst später finden werden.

Gegen die Einteilung in associierte und nichtassociierte Flüssigkeiten spricht noch der Umstand, dass für Benzol, das nicht associiert ist, die $\gamma v^{2/3}$-Werte durch eine Formel $(2{\cdot}163 - 0{\cdot}02\,\tau^{1/3})\tau$ besser wiedergegeben werden, als durch die lineare Formel $2{\cdot}06(288{\cdot}5 - t)$, was aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist:

Benzol. $\gamma v^{2/3}$.

t^0	gef.	ber. $2{\cdot}06\,(288{\cdot}5 - t)$	$(2{\cdot}163 - 0{\cdot}02\,\tau^{1/3})\,\tau$
80	426·5	429·5	426·5
120	345·0	347·1	345·7
160	263·2	264·7	265·0
200	182·3	182·3	183·5
240	101·4	99·9	101·4
260	60·4	58·7	59·5
280	17·6	17·5	18·0

Zusammenfassung.

Aus den vorigen Darlegungen ist zu entnehmen:

1. dass die Kapillaritätskonstante mit der Formel:

$$\gamma = {}^1/_2\, g r h \varrho$$

zu berechnen ist, und man die Dampfdichte von der Flüssigkeitsdichte nicht abzuziehen braucht;

2. dass die Abnahme der mit diesen γ-Werten berechneten Oberflächenenergie $\gamma v^{2/3}$ mit der Temperatur linear nach der Formel:

$$\gamma v^{2/3} = A\,(t_k - t)$$

für die sogenannten „nichtassociierten" Flüssigkeiten geschieht;

3. dass zwischen dem Elastizitätskoeffizient der Flüssigkeiten, dem innern Druck und dem Dampfdruck, die folgende Beziehung besteht:

$$E = P + p.$$

Aus dieser Beziehung lässt sich leicht der Kompressibilitätskoeffizient der Flüssigkeiten bei niedrigen Temperaturen ausrechnen.

Es werden weiter auch die „associierten" Flüssigkeiten betrachtet.

Universität zu Jassy-Rumänien.

ne Methode zur Dichtebestimmung fester Körper.

Von

J. L. Andreae.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 11. 12.)

In einer frühern Abhandlung[1]) habe ich gezeigt, wie eine Modi-
ation in der Schwebemethode es ermöglicht, die Dichte homogener
er Körper bei verschiedenen Temperaturen festzulegen mit einer
nauigkeit von etwa 1 : 8000. Am Schlusse jener Abhandlung machte
aber die Bemerkung, dass diese ausgezeichnete Methode nicht immer
gewandt werden kann, erstens weil in vielen Fällen die Herstellung
nogener Kristalle nicht möglich ist, zweitens weil mehrere Hydrate
dem Flüssigkeitsgemisch verwittern, und drittens die Methode voll-
ndig versagt bei Körpern, deren Dichte >3 ist.

Jetzt werde ich eine Methode angeben, welche uns in
Stand setzt, die Dichte aller leicht löslichen festen Körper
au zu bestimmen.

Das Charakteristische dieser Methode ist, dass die Kri-
le sich im Dilatometer bilden und dabei derartig, dass
keine Luft in oder zwischen sich einschliessen können, und
Menge Mutterlauge, welche sich in und zwischen den Kri-
len befindet, genau bestimmt ist.

Der einfache gläserne Apparat, den ich anwandte, ist
Fig. 1 skizziert. Dabei ist „*ab*" ein Reservoir von 10 à
ccm Inhalt, „*bc*" eine 10 cm lange Röhre mit einem innern
rchmesser von 3 mm und „*cd*" eine offene Röhre. Auf *bc*
eine Millimeterteilung angebracht. Nachdem der leere Appa-
welcher aus dünnwandigem Glase hergestellt ist, gewogen
füllt man 20 à 40 g des sorgfältig getrockneten Salzes in „*cd*".
nn ein Hydrat vorliegt, muss der Wassergehalt vorher durch eine
be genau bestimmt werden.

Fig. 1.

Das Salz, welches sich teilweise in „*ab*" und in „*cd*" befindet,
d jetzt in Wasser unter Erwärmung ganz gelöst, so dass das Re-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 4 (1911).

servoir und ein Teil der offenen Röhre mit einer heissen konzentrierten Lösung gefüllt ist. Der Apparat wird nun schief in einem Stativ eingeklemmt und unter „*cd*“ ein kleines Flämmchen angezündet. Man wird leicht einsehen, dass die Lösung in dem Reservoir bald Kristalle absetzt, dass die dadurch entstehende kältere, weniger konzentrierte Flüssigkeit nach oben steigt durch die Röhre „*bc*“ und durch die heisse konzentrierte Lösung aus „*cd*“ ersetzt wird.

Diese Bewegung fährt unaufhörlich fort, solange man Sorge trägt, dass durch langsame Verdampfung (kein Sieden!) des Wassers die Lösung in „*cd*“ genügend konzentriert bleibt. In einigen wenigen Stunden ist das Reservoir und ein Teil der Röhre „*bc*“ mit Kristallen gefüllt; man nimmt jetzt mit einer feinen Pipette die kleine Menge überflüssiger Lösung weg, spült mit wenig Wasser nach und bestimmt genau die darin enthaltene Salzmenge. Um diese Menge wird das ursprüngliche Gewicht des Salzes vermindert.

Wenn man berücksichtigt, dass die Löslichkeit von Luft in einer Salzlösung klein ist und überdies mit steigender Temperatur und Salzgehalt abnimmt, wird man einsehen, dass bei dieser Methode keine Luftblasen sich in oder zwischen den Kristallen abscheiden können. Die Röhre „*cd*“ wird jetzt getrocknet und der gefüllte Apparat gewogen; das Gewicht des Wassers W ist dadurch bekannt.

Der Apparat wird nun in ein Wasserbad oder in Eis gestellt, und bei konstanter Temperatur das Niveau der Flüssigkeit notiert. Damit kann das Gesamtvolumen von Kristallen und gesättigter Lösung berechnet werden, wenn vorher der Inhalt des Reservoirs und der Schalenteile bestimmt worden ist.

Die Kristalle sind selbstverständlich infolge ihrer schnellen Bildung nicht homogen; sie liegen in ihrer Mutterlauge und sind damit in allen Richtungen durchzogen. Gewicht und Volumen aber der gesamten Menge der Mutterlauge kann bei jeder Temperatur genau berechnet werden, wenn man die Löslichkeit „*s*“ und die Dichte der gesättigten Lösung „d_s“ kennt.

Das Gewicht des Salzes in der Lösung ist:

$$S_l = s + \frac{W}{100},$$

das Gewicht der Lösung $W + Sl$ und dessen Volumen $V_l = (W + Sl) : d_s$.

Die Dichte der homogenen Kristallsubstanz ist daher $D = (S - Sl) : (V - V_l)$, wenn S die totale Salzmenge und V das Gesamtvolumen von Kristallen und Lösung darstellt.

Da die gesuchte Dichte gefunden wird aus dem Quotient von vei Differenzen, muss man Sorge tragen, die Werte von S_l und V_l öglichst klein zu halten, d. h. möglichst viel Salz und wenig Wasser ı nehmen. In den Tabellen 2 bis 7 habe ich die Resultate einiger ersuche zusammengestellt; bei der Berechnung von S_l und V_l sind e Zahlen der Tabelle 1 benutzt.

Tabelle 1.

Salz	Temperatur	Löslichkeit	Dichte gesätt. Lösung	Beobachter
$NaNO_3$	0·3°	73·30	1·3530	*Berkeley*
„	20·6	88·37	1·3847	*Andreae*
„	30·0	96·20	1·3993	„
„	44·5	109·10	1·4210	*Berkeley*
KNO_3	0	13·27	1·0·03	*Andreae*
„	30·8	47·52	1·2218	*Berkeley*
K_2SO_4	20·7	11·295	1·0819	*Andreae*
„	40·5	15·028	1·0992	„
$gSO_4 . 7H_2O$	18·15	104·51	1·2830	„
„	32·2	140·37	1·3241	„
$KClO_3$	0	3·193	1·0208	„
„	9·85	4·931	1·0304	„
„	30·0	10·22	1·0551	„
$a_2SO_4 . 10H_2O$	0	4·56	1·0418	„
„	19·45	18·35	1·1452	„

Tabelle 2.

Natriumnitrat.

	W	*S*	*V*	*Sl*	*Vl*	*D*
·3	7·6620	30·6073	20·8419	5·6162	9·8139	2·2661
·3	5·3060	28·4936	17·6543	3·8893	6·7962	2·2660
·6	6·9224	32·0003	20·8692	6·1174	9·4171	2·2601
·6	5·3060	28·4936	17·7488	4·6889	7·2181	2·2605
·0	6·9220	32·0003	20·9294	6·6590	9·7056	2·2578
·0	5·3055	28·4936	17·7969	5·1039	7·4390	2·2581
·5	6·9210	32·0003	21·0315	7·5508	10·1842	2·2540
·5	5·3050	28·4936	17·8781	5·7877	7·8063	2·2544

Tabelle 3.

Kaliumnitrat.

	W	*S*	*V*	*Sl*	*Vl*	*D*
	6·3362	32·9977	21·8623	0·8408	6·6435	2·1130
	9·2186	42·5046	29·2063	1·2233	9·6657	2·1126
·8	6·3412	32·9977	21·9307	3·0133	7·6564	2·1006
·8	9·2226	42·5046	29·2852	4·3826	11·1354	2·1004

Tabelle 4.

Kaliumsulfat.

t	*W*	*S*	*V*	*Sl*	*Vl*	*D*
20·7	11·8316	23·2162	20·3925	1·3364	12·1712	2·6613
20·7	9·0535	19·9870	16·4376	1·0227	9·3134	2·6619
40·5	11·8300	23·2162	20·4534	1·7778	12·3794	2·6552
40·5	9·0552	19·9870	16·4901	1·3608	9·4757	2·6554

Tabelle 5.

Magnesiumsulfatheptahydrat.

t	*W*	*S*	*V*	*Sl*	*Vl*	*D*
18·15	10·6551	34·0953	30·6677	11·1357	16·9830	1·6777
32·2	10·6551	34·0953	30·7604	14·9565	19·3412	1·6760
32·2	8·8455	34·7630	29·3888	12·4165	16·0578	1·6763

Tabelle 6.

Kaliumchlorat.

t	*W*	*S*	*V*	*Sl*	*Vl*	*D*
0	11·8928	19·4777	20·1586	0·3796	12·0218	2·3471
9·85	11·8893	19·4777	20·1686	0·5862	12·1074	2·3435
30·0	11·8883	19·4777	20·2417	1·2150	12·4184	2·3344

Tabelle 7.

Natriumsulfatdekahydrat.

t	*W*	*S*	*V*	*Sl*	*Vl*	*D*
0	4·6906	38·0610	30·5436	0·5147	4·9964	1·4697
0	5·0719	35·6511	29·2818	0·5566	5·4027	1·4697
19·45	4·6906	38·0610	30·5312	2·5428	6·3157	1·4667
19·45	5·0719	35·6511	29·2594	2·7495	6·8291	1·4668

Ehe ich die Resultate vergleiche mit denjenigen, welche ich mit der modifizierten Schwebemethode erhielt, mögen einige Bestimmungen nach der letztern Methode hier Platz finden.

Fig. 2.

Kaliumnitrat. Bekanntlich ist es schwer, homogene Kristalle dieses Salzes zu bekommen. Auf die folgende Weise ist es mir aber gelungen. In ein kleines Becherglas setzt man mit Siegellack eine ebene Glasplatte ein (Fig. 2); in die Platte sind einige kleine Löcher gebohrt.

In den Raum *A* bringt man eine gesättigte Lösung von Salpeter, in den Raum *B* mit Wasser befeuchtete Kristalle und setzt das Ganze in ein Wasserbad bei einer konstanten Temperatur von etwa 25°.

n 24 Stunden lässt man die Temperatur langsam sinken, jeden Tag
0·2 bis 0·3°; man sieht dann bald kleine Kristalle an den Löchern
heinen, welche in die Lösung hervorragen und allmählich wachsen.
diese Weise habe ich ganz klare Kristalle des Salpeters bekommen,
unter dem Mikroskop nicht die geringste Trübung zeigten. Mit
gmenten dieser klaren Kristalle sind die folgenden Bestimmungen
acht[1]).

t	*p*	*V*	*D*
15·6	49·2940	23·4015	2·1064
50·0	48·8900	23·3645	2·0925

Natriumnitrat. Es ist leicht, ganz homogene Kristalle dieses
zes bei Zimmertemperatur zu erhalten.

t	*p*	*V*	*D*
14·0	52·9150	23·3847	2·2628
38·0	52·8410	23·4184	2·2564

Natriumsulfatdekahydrat. Das Salz wurde erhalten aus reinem
arbonat und Schwefelsäure. Wenn man eine grosse Menge bei 30°
ittigter Lösung langsam erkalten lässt, sind fast alle Kristalle trübe
ch Verunreinigung mit Mutterlauge. An den Wänden des Gefässes
r findet man bisweilen tafelförmige Kristalle, die ganz klar sind. Da
Salz in dem Methylenjodid bald verwittert, muss man die Flüssig-
t vorher mit einer grossen Menge der trockenen Kristalle schütteln.

t	*p*	*V*	*D*
24·25	22·0670	15·0510	1·46615
13·85	22·1845	15·1188	1·46735
23·85	22·1115	15·0815	1·46615

Kaliumchlorat. Die Herstellung klarer Kristalle bietet bei diesem
ze keine Schwierigkeiten.

t	*p*	*V*	*D*
16·3	54·805	23·4230	2·3398
44·1	54·463	23·3925	2·3282

Um jetzt die Resultate vergleichen zu können, habe ich für die
hs Salze, welche nach beiden Methoden untersucht wurden, die
hte bei 20° berechnet und in der folgenden Tabelle zusammen-
tellt.

[1]) Siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 4 (1911).

Tabelle 8.

Dichte bei 20°.

Salz	Schwebemethode	Neue Methode	Differenz
KNO_3	2·1046	2·1048	0·0002
$KClO_3$	2·3383	2·3385	0·0002
$NaNO_3$	2·2612	2·2607	0·0005
$Na_2SO_4 . 10$ aq	1·4665	1·4665	0·0000
K_2SO_4	2·6616	2·6618	0·0002
$MgSO_4 . 7$ aq	1·6781	1·6780	0·0001

Wenn der Leser diese Tabelle überblickt und berücksichtigt, dass man bei der einen Methode mit einem winzigen Kristallsplitter arbeitet, bei der andern mit einer grossen Menge Kristalle, die in allen Richtungen mit Mutterlauge durchsetzt sind, wird es ihn, ebenso wie mich, überraschen, dass die Zahlen bis auf etwa ein Zehntausendstel ihres Wertes zusammenfallen.

Es ist also möglich, die Dichte fester Körper mit demselben Grade der Genauigkeit zu bestimmen, als es in den letzten Jahren bei Gasen gelang.

Leiden, November 1912.

Bildungsgeschwindigkeit von Niederschlägen.

Von

K. Jablczyński.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 11. 12.)

Einleitung. In konzentrierten Lösungen entstehen die Niederschläge llgemeinen sofort nach dem Zusammenmischen der Flüssigkeiten. ers ist es in verdünnten. Giessen wir z. B. gleiche Volumina von r 0·01 molaren Silbernitratlösung (ung. 0·17%) und einer 0·02 mo- Lösung von Ammoniumchlorid zusammen, so beobachten wir an- lich keinen rechten Niederschlag. Die Flüssigkeit bleibt fast klar: opalisiert sie ein wenig. Nach einigen Minuten wird die Opalescenz n bedeutend stärker, bis etwa nach einer Stunde die Flüssigkeit das sehen von Milch erreicht, wonach sich schliesslich ein Niederschlag tzt.

Das leitende Prinzip dieser Erscheinung müssen wir hauptsächlich er Diffusion suchen. Im ersten Augenblick nach dem Zusammen- hen der genannten Flüssigkeiten haben wir eine wahre, wenn auch 500mal übersättigte Lösung von Silberchlorid. Sofort scheiden sich daraus sehr feine Körnchen von verschiedener Grösse aus; sie rsachen die Opalescenz der Flüssigkeit. Nun lgt ein Wachstum der grössern Körnchen Kosten der kleinern, und zwar geschieht es rch, dass, wie bekannt, die Lösungstension Flächen mit kleinerem Krümmungsradius n A, Fig. 1) grösser ist, als über Flächen mit serem Krümmungsradius (Korn B). Wegen dieses Unterschieds in Konzentration diffundiert die Substanz von A nach B. Schliesslich, ld die Körner B eine gewisse Grösse erreicht haben, sinkt der lerschlag allmählich zu Boden.

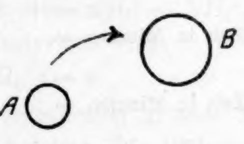


Fig. 1.

Neben der Diffusion spielt hier noch eine gewisse Rolle die sog. wnsche Bewegung der Körnchen, die auf die Diffusion unter- zend einwirkt.

Arbeitsmethode. Es kamen Probiergläser von möglichst gleicher

Dimension zur Anwendung. Eine mit einem Ausschnitt *b* und einem diesem Ausschnitt gegenüberliegenden schwarzen Streifen *c* versehene Papierröhre *a* wurde über das Probierglas geschoben (Fig. 2).

Fig. 2.

Als Mass der Bildungsgeschwindigkeit des Niederschlages galt die Zeit, die vom Augenblicke des Zusammenmischens der betreffenden Lösungen bis zum Unsichtbarwerden des schwarzen Streifens *c* infolge der zunehmenden Trübung der Lösung verflossen war.

Um etwaige Fehler infolge ungleichmässiger Beleuchtung, ungleicher Zimmertemperatur usw. auszuschalten, wurden alle Versuche jeder Serie gleichzeitig ausgeführt. Die Resultate zweier verschiedener Serien dürfen demnach nicht miteinander verglichen werden. Es wäre noch einzufügen, dass die Probiergläser (nur Silbersalzsuspension) vor der Einwirkung des Lichtes geschützt waren.

Diese Methode gab trotz ihrer Einfachheit vollkommen befriedigende Resultate.

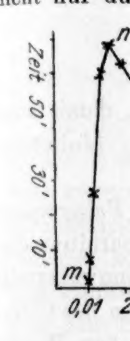
Überschuss des Ammoniumchlorids. 5 ccm einer molaren Silbernitratlösung wurden zu 5 ccm einer x-molaren Ammoniumchloridlösung gegossen, geschüttelt und weiter, wie oben angegeben, verfahren. Die Molarität x schwankte zwischen 0·01 und 1·00. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

x =	0·01	0·0105	0·0114	0·0133	0·016
Zeit in Minuten =	1·2′	7′	26′	59′	68′
x =	0·02	0·04	0·16	1·00	
Zeit in Minuten =	63′	31′	16′	fast momentan	

Ist das molekulare Verhältnis von Silbernitrat und Ammoniumchlorid ung. wie 1 : 1, so bildet sich also der Niederschlag ziemlich rasch; jedoch bei einem sogar sehr geringem Überschuss an Ammoniumchlorid verlangsamt sich rapid die Bildungsgeschwindigkeit des Niederschlags (Kurve *mn* in Fig. 3), geht durch ein Minimum *n* und wächst fortan mit dem wachsenden Salmiaküberschusse immer mehr, um schliesslich, wenn auf 1 Mol $AgNO_3$ etwa nur 100 Mol NH_4Cl kommen, fast momentan zu erfolgen.

Dieser Verlauf entspricht der Diffusion, als dem leitenden Prinzip unserer Erscheinung, aufs vollkommenste. Die den Körnern *A* und *B*



1) anliegenden Wasserschichten sind mit Silberchlorid gesättigt, hes mit seinen Ionen gemäss der Gleichung:

$$AgCl \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Cl'$$

leichgewicht sich befindet. Über A ist die Konzentration von Silber-id und Ag-Ionen grösser als über B, infolge des kleineren Krüm-gsradius. Die Übertragung der Substanz von A nach B erfolgt somit nur durch unionisierte Molekeln $AgCl$, sondern auch durch Ionen

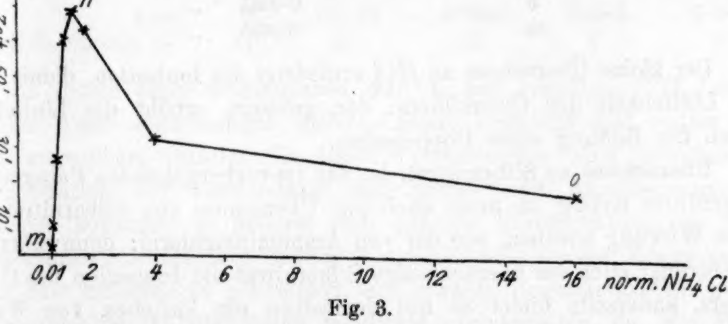


Fig. 3.

Ein Überschuss von Salmiak vergrössert aber die Cl'-Konzentration vermindert entsprechend dem obigen Gleichgewichte die $Ag^{\cdot}$-Kon-ration; dadurch aber wird der Konzentrationsunterschied von $Ag^{\cdot}$-n zwischen beiden Körnchen A und B vermindert und die Dif-on dieser Ionen, also der ganze Prozess verlangsamt (Kurve mn Fig. 3).

Neben diesem Einflusse des Überschusses von Salmiak kommt noch anderer in Betracht, nämlich die lösende Wirkung des Salmiaks Silberchlorid. Es bildet sich ein Doppelsalz etwa $AgCl\ a\ NH_4Cl$, ches vom Wasser gemäss der Gleichung hydrolysiert wird:

$$AgCl\,a\,NH_4Cl \rightleftarrows AgCl + a\,NH_4Cl.$$

Über dem Körnchen A, wo die $AgCl$-Konzentrationen grösser ist über B, bildet sich auch mehr von dem Doppelsalze. Die Diffusion Chlorsilbers von A nach B wird somit nicht nur durch $AgCl$ und , sondern auch durch dieses Doppelsalz geleitet. Dadurch muss der derschlag rascher entstehen, was auch aus dem Kurventeile no (Fig. 3), die Ionisation des Chlorsilbers schon stark unterdrückt ist, und wo lösende Kraft des Ammoniumchlorids in den Vordergrund tritt, zu hen ist.

Eine gewisse experimentelle Stütze des oben Dargelegten finden bei Whitby[1]), welcher die Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzsäure

[1]) Chem. Zentralblatt 1910. II. 720.

bestimmte. Zwischen Salzsäure und Ammoniumchlorid kann in dieser Hinsicht nur ein quantitativer, aber kein qualitativer Unterschied bestehen. Whitby hat gefunden.

Tabelle 2.

% *HCl*	Gehalt g Chlorsilber in 1 Liter
0	0·00154 g/L.
1	0·0002 „
5	0·0033 „
10	0·0555 „

Der kleine Überschuss an *HCl* erniedrigt die Ionisation, damit auch die Löslichkeit des Chlorsilbers; der grössere erhöht die Löslichkeit durch die Bildung eines Doppelsalzes.

Überschuss an Silbernitrat. Ist das im vorhergehenden Paragraphen Angeführte richtig, so muss auch ein Überschuss von Silbernitrat dieselbe Wirkung ausüben, wie der von Ammoniumchlorid; denn einerseits unterdrückt auch das überschüssige Silbernitrat die Ionisation des Chlorsilbers, anderseits bildet es mit demselben ein lösliches, von Wasser hydrolysierbares Doppelsalz. Folgende Versuche haben diese Vermutung bestätigt.

Es wurden 5 ccm 0·01-norm. molarer NH_4Cl-Lösung in 5 ccm einer y-molaren $AgNO_3$-Lösung hineingegossen und weiter, wie oben angegeben, verfahren. Die Grösse y variierte zwischen 0·01 und 0·50. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

y =	0·01	0·011	0·013	0·015	0·020	0·025
Zeit in Minuten =	1·16′	13′	21′	39′	42′	41′

y =	0·030	0·035	0·040	0·050	0·50
Zeit in Minuten =	38′	35′	30′	25′	sehr schnell

Die Kurve Fig. 4 verläuft ganz analog der Kurve Fig. 3; ihre Deutung ist auch analog.

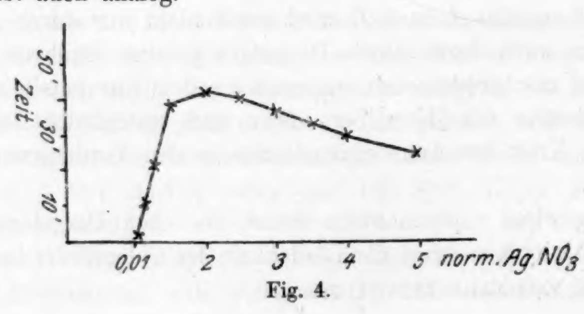


Fig. 4.

Zusatz von Ammoniak. Oben wurde erörtert, dass Ammoniumchlorid, ie Silbernitrat mit Silberchlorid eine lösliche, mit Wasser hydroly- bare Doppelverbindung liefern. Ebenso verhält sich Ammoniak gegen- : dem Chlorsilber. Man sollte demnach erwarten, dass Zusatz von noniak die Bildung des Niederschlags begünstigen würde. Die Ver- ne haben dies auch bestätigt, wie aus der Tabelle 4 zu ersehen ist.

Tabelle 4.

z =	0	0·0015	0·0030	0·0045	0·0060
eit in Minuten =	41′	25′	12′	6′	3′

Zu 5 ccm einer 0·04-molaren NH_4Cl- und z-molaren NH_3-Lösung den 5 ccm 0·01-molarer $AgNO_3$-Lösung zugesetzt und weiter, wie 1 angegeben, verfolgt. In dieser Versuchsreihe blieb natürlich die zentration der verwendeten Silbernitrat- und Ammoniumchlorid- ngen konstant; es änderte sich nur die Konzentration von NH_3. 1 Salmiak wurde hier deswegen die vierfache molare Menge gegen- r dem Silbernitrat genommen, um etwaige Ungenauigkeiten in der nessung der Salmiaklösung möglichst auszuschalten, da, wie Fig. 3 t, die Kurve bei dieser Konzentration fast in eine Horizontale rgeht.

Der Einfluss von Ammoniak erwies sich sogar als sehr stark.

Zusatz von Natriumthiosulfat. Silberchlorid löst sich in Thiosulfat- ng noch besser als im Ammoniak und bildet mit $Na_2S_2O_3$ eine stabile durch Wasser nicht hydrolysierbare Doppelverbindung. Da aber nur rolysierbare Doppelverbindungen beschleunigend auf die Bildung des derschlags, wie oben in den Versuchen mit Salmiak- und Silber- atüberschuss, sowie mit Ammoniakzusatz gezeigt wurde, einwirken, ist im Gegenteil hier ein verzögernder Einfluss des Thiosulfats zu arten. Die folgende Versuchsreihe, wie aus Tabelle 5 ersichtlich, be- igt dies.

Tabelle 5.

w =	0	0·000012	0·000024	0·000060	0·000120
in Minuten =	36′	38′	44′	53′	116′

Zu 5 ccm einer 0·04-molaren Salmiak- und w-molaren Thiosulfat- ung wurden 5 ccm 0·01-molarer Silbernitratlösung zugesetzt und weiter, bei vorigen Versuchen, verfahren.

Die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung nimmt also mit dem alte von Natriumthiosulfat stark ab.

Zusatz von Alkohol. Es ist bekannt, dass Zusatz von Alkohol die fusionsgeschwindigkeit der gelösten Körper vermindert. Daher können

wir erwarten, dass in unserem Falle durch Hinzufügen von Alkohol die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung vermindert wird, was auch durch die folgende Versuchsreihe bestätigt wurde (Tabelle 6).

Tabelle 6.

v % =	0	12·5	25	37·5	50
Zeit in Minuten =	36′	44′	52′	60′	64′

Zu 5 ccm einer 0·04-molaren NH_4Cl-Lösung mit dem Gehalte von v % Alkohol wurden 5 ccm einer 0·01-molaren $AgNO_3$-Lösung zugefügt, und es wurde wie üblich verfahren.

Je grösser der Gehalt an Alkohol ist, desto langsamer entsteht der Niederschlag. Merkwürdigerweise ist die Verzögerung bis zu einem Zusatz von 37·5 % Alkohol dem Alkoholgehalte proportional.

Temperaturkoeffizient. Mit der Erhöhung der Temperatur steigen: der Ionisationsgrad, die Löslichkeit, die Diffusionsgeschwindigkeit, sowie die Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung. Damit soll die Niederschlagsbildung von Silberchlorid beschleunigt werden. Da der Temperaturkoeffizient der Diffusion, d. h. der prozentische Zuwachs von Diffusionsgeschwindigkeit pro 10°, etwa 28 % ausmacht, so müsste derselbe in unserem Falle einen nicht geringern als 28 %igen Betrag ausmachen.

Zu 5 ccm einer 0·04-molaren Ammoniumchloridlösung wurden 5 ccm einer 0·01-molaren Silbernitratlösung zugesetzt; in diesen Versuchen jedoch verblieben die Versuchsgefässe in Thermostaten von bestimmten Temperaturen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

Temperatur =	20°	30°	40°	50°
Zeit in Minuten =	38′	19·5	9′	4·5′

Die Geschwindigkeit der Bildung des Silberchloridniederschlags wächst um rund 100 % für je 10°. Dieses Ergebnis ist sehr auffallend. Wir wissen ja, dass die meisten chemischen Reaktionen auch um 100 % für je 10° anwachsen. Ist diese Übereinstimmung nur eine zufällige, oder deutet sie auf einen engern Zusammenhang, das werden die Versuche mit andern Körpern entscheiden. Der Verfasser gedenkt, diese interessante Frage weiter zu verfolgen.

Vergleich zwischen Chlor- und Bromsilber. Silberbromid ist beinahe 15 mal schwerer löslich als Silberchlorid. In einem Liter Wasser löst sich etwa 0·000135 g $AgBr$ gegen 0·00203 g $AgCl$. Dadurch wird der Konzentrationsunterschied zwischen den Körnchen A und B (Fig. 1) im Fall des $AgBr$ verkleinert und somit die Diffusionsgeschwindigkeit

gesetzt. Dazu kommt noch, dass die schwerern *AgBr*-Molekeln und chwerern *Br'*-Ionen langsamer diffundieren, als *AgCl* und *Cl'*; indessen wird auch Bromsilber langsamer sich niederschlagen als silber, wie die Tabelle 8 zeigt.

Tabelle 8.

	Mit *AgCl*	Mit *AgBr*
Zeit in Minuten =	28'	61'

Zu 5 ccm einer 0·01-molaren Silbernitratlösung fügte man 5 ccm 0·04-molaren Ammoniumchlorid-, bzw. Ammoniumbromidlösung ı.

Der Niederschlag von Bromsilber bildet sich also etwa zweimal amer als derjenige von Chlorsilber. Dieser Befund steht sonach in ssem Gegensatze zu der Annahme, dass die Niederschlagsbildung auf einer Übersättigungserscheinung beruhe; denn in diesem Falle sich Bromsilber viel schneller ausscheiden als Chlorsilber; die sättigung ist hier im Anfangsstadium für *AgBr* eine etwa 8000- und für *AgCl* eine etwa 500-fache der Sättigung über einer ne.

Freiburg (Schweiz) und Basel.

Das internationale Institut Solvay für Physik.

Geschäftsstelle: **Park Leopold, Brüssel.**

Herr Ernest Solvay hat am 1. Mai 1912 auf eine Zeit von 30 Jahren ein Internationales Institut für Physik gegründet, welches seinen Sitz in Brüssel hat, und dessen Mittel, die auf einem Kapital von einer Million Frank beruhen, dazu dienen sollen, auf verschiedene Arten solche Forschungen zu unterstützen, durch welche die Kenntnis der Naturerscheinungen erweitert und insbesondere vertieft werden kann. Das Institut wird insbesondere den Fortschritt der Physik und der physikalischen Chemie zu fördern suchen, und zwar in erster Linie durch die Zubilligung von Geldmitteln zur Erleichterung der experimentellen Arbeiten in diesen Wissenschaften.

Für das erste Jahr, welches mit dem 1. Mai 1913 schliesst, ist eine Summe von rund 17500 Frank für diesen Zweck verfügbar; sie wird in erster Linie im Interesse solcher Studien benutzt werden, welche sich auf die Erscheinungen der Strahlung (eingeschlossen die Röntgenstrahlen und die der radioaktiven Stoffe) beziehen oder einen Zusammenhang mit der Theorie der Energiequanten und der Molekulartheorie haben.

Diese Mittel werden ohne Unterschied der Nationalität durch die Verwaltungskommission des Instituts zugewiesen werden auf Grund von Vorschlägen eines wissenschaftlichen internationalen Komitees. Die Verwaltungskommission besteht aus den Herren Professoren P. Heger, E. Tassel und J. E. Verschaffelt in Brüssel; das wissenschaftliche Komitee besteht aus den Herren H. A. Lorentz, Präsident (Haarlem); Frau P. Curie (Paris); M. Brillouin (Paris); R. B. Goldschmidt (Brüssel); H. Kamerlingh-Onnes (Leiden); W. Nernst (Berlin); E. Rutherford (Manchester); E. Warburg (Berlin) und M. Knudsen, Sekretär (Kopenhagen).

Die Wünsche um Unterstützung müssen vor dem 1. Februar 1913 an Herrn Professor H. A. Lorentz, Zijlweg, 76, Haarlem, Holland, gerichtet werden. Sie müssen genaue Angaben über die Probleme enthalten, um deren Lösung es sich handelt, über die Mittel, deren man sich bedienen will, und die Summe, welche man zu erhalten wünscht. Auch ist es wichtig, alle sonstigen Einzelheiten hinzuzufügen, welche für die Entschliessungen des wissenschaftlichen Komitees in Betracht kommen können.

Bücherschau.

…buch der Thermochemie und Thermodynamik. Von O. Sackur. VIII + 340 S. …rlin, J. Springer, 1912. Preis M. 12.—

Es ist schon bei früherer Gelegenheit wiederholt hervorgehoben worden, dass …en Gesamtdarstellungen der mechanischen Wärmetheorie oder Thermodynamik, …ie Disziplin noch immer traditionell genannt wird, an die Stelle des frühern …tbeispiels für die Nutzbarkeit des Faches, nämlich die Dampfmaschine, gegen… … ganz vorwiegend die chemische Mechanik getreten ist, welche durch …s ihre klassische Form erhalten hat. Sie bietet ein unverhältnismässig viel …eres und mannigfaltigeres Feld wichtiger und durch das Experiment prüfbarer …ndungen dar, als jener physikalisch-technische Apparat, bei welchem es sich …r um zwei Arten der Energie, nämlich Volumenergie und Wärmeenergie …lt. So lässt sich das vorliegende Buch ebenfalls als eine Energetik bezeich… …die zunächst in allgemeiner Form entwickelt wird und dann in die chemischen …eme hineinmündet. Es wird hier das Chemische nicht nur als Anwendungs… …iel der allgemeinen energetischen Sätze eingeführt, sondern tritt als eigent… … Lehrgegenstand des Werkes in den Vordergrund, dem nur zur Orientierung …Ableitung und Darlegung jener allgemeinen Gesetze vorausgeschickt ist.

So enthalten die beiden ersten Kapitel eine ausführliche Darlegung der …dbegriffe der thermischen Energie, worauf denn der erste Hauptsatz der …getik kommt. Methodisch wäre hier ein Kapitel über die mechanische Arbeit …schalten gewesen, der Verfasser hat die entsprechenden Kenntnisse als bei seinen …n vorhanden vorausgesetzt. Ein viertes Kapitel bringt Anwendungen des ersten …tsatzes und unter ihnen, wie sachgemäss, eine Übersicht der thermochemischen …tnisse. Das fünfte Kapitel behandelt den zweiten Hauptsatz und das sechste …ombination der beiden mit den Konsequenzen des Phasengesetzes, des Prin… …des beweglichen Gleichgewichts und der Clausiusschen Gleichung, welche die …sitäts- und Kapazitätsänderungen der Wärme und der damit gekoppelten …gien bei gemeinsamer Zustandsänderung angibt. Alsdann beginnen die speziell …ischen Erörterungen, die Theorie der Lösungen, die Gesetze des chemischen …hgewichts, die Thermodynamik und Elektrochemie, die thermoelektrischen …heinungen, die Thermodynamik der Kapillarität, die Wärmestrahlung und das …stsche Wärmetheorem.

Wie man sieht, handelt es sich wirklich nicht um das enge Gebiet der …modynamik, d. h. der Kombination mechanischer und thermischer Energien, …rn um den Teil der Energetik, der sich durch die binäre Kombination der …eenergie mit einer Anzahl anderer Energiearten kennzeichnen lässt. In …Gebiet der ternären und höhern energetischen Kombinationen ist die Wissen… …t nur stellenweise vorgedrungen, und das Bewusstsein, dass durch diese …le Kombinatorik sich tatsächlich das ganze Gebiet der physischen Wissen… …ten ordnen und abstecken lässt, dürfte nur bei wenigen Forschern vorhanden … Bezüglich der Darstellung in dem vorliegenden Werk ist überall der Einfluss …Lehrers, unter dessen Eindruck der Autor seine wissenschaftlichen Anschau…

ungen entwickelt hat, wohl erkennbar, und da dieser Kreis und diese Färbung der Gedanken jedem Leser der Zeitschrift geläufig ist, so ist damit auch das vorliegende Werk hinreichend gekennzeichnet. *W. O.*

A first Year Physical Chemistry by T. P. Hilditch. XII + 176 S. Methuen & Co. London. Preis 2 Shilling.

Der Autor hat Schwierigkeiten empfunden, mit den vorhandenen Lehrbüchern die Unterrichtstätigkeit zu bewältigen, welche er an Studenten auszuüben hatte, welche physikalische Chemie nicht als eigenes Fach studieren wollten, sondern sich zwecks ihrer allgemeinen Ausbildung mit deren Grundsätzen und Methoden vertraut machen wollten. So hat er eine Auswahl der wichtigsten und grundlegendsten Beziehungen zusammengestellt, die nach seiner Mitteilung im ersten Studienjahr wohl bewältigt werden kann. Hiernach muss man ihn als einen ungewöhnlich erfolgreichen Lehrer ansehen, denn das auf den nicht allzu zahlreichen Seiten zusammengestellte Material ist in der Tat recht umfassend und wird, wenn es von dem Studenten durchgearbeitet ist, ihn bei den Aufgaben seiner spätern Arbeit nur selten im Stiche lassen. Die Darstellung ist sicher und richtig, und die Auswahl darf wohl gut geheissen werden. Der sehr niedrige Preis deutet darauf hin, dass der Verleger sich auf einen grossen Absatz des Werkes (das ein Band der von dem Verlag herausgebrachten ausgedehnten Lehrbücherserie ist) eingerichtet hat. Im Interesse der Wissenschaft und des Gedeihens der englischen chemischen Industrie wünschen und hoffen wir, dass er sich mit dieser Spekulation nicht täuscht.

W. O.

Physico-Chemical Calculations by Joseph Knox. VIII + 188 S. Methuen & Co. London. Preis 2 s. 6 d.

Dies ist ein weiterer Band der Lehrbücherserie, welche von dem Verlag Methuen & Co. herausgegeben wird. Der Inhalt ist durch den Titel hinreichend genau angegeben. Entsprechend der im englischen Universitätsunterricht ausserordentlich gern benutzten Methode der vielfachen konkreten Rechenbeispiele bringt auch dieser Band eine Anzahl solcher Rechenaufgaben. Diesmal sind sie indes nicht wie sonst englichen Ursprungs, sondern sind im wesentlichen, wie der Autor auch nicht unterlässt anzuerkennen, den von Abegg und Sackur herausgegebenen physikalisch-chemischen Rechenaufgaben entnommen und nur für die besondern Zwecke des Buches einigermassen umgeordnet. *W. O.*

Theoretical and Physical Chemistry by S. Lawrence Bigelow. XIII + 544 S. New-York, the Century Co., 1912.

Obwohl der sachliche Inhalt dieses Lehrbuchs der allgemeinen Chemie zuletzt nicht wesentlich verschieden ist von dem Inhalt der zahlreichen andern Lehrbücher über diesen Gegenstand, welche eine fruchtbare Presse in allen Weltsprachen (vielleicht mit einiger Ausnahme der französischen), beständig hervorbringt, merkt man doch bei der genauern Durchsicht des Werkes, dass es von mehr persönlichem Charakter ist, als die meisten derartigen Bücher. Der Autor scheut sich nicht, in den ersten Kapiteln Dinge zu erörtern, die man gewöhnlich nicht in einem Lehrbuch dieser Disziplin sucht, sondern als ausschliesslich zur Domäne der Philosophie oder Erkenntnistheorie gehörig ansehen würde. Da er aber Klarheit

diese Dinge für seine darauffolgenden Darlegungeu braucht, so hält er es für emäss, ja für notwendig, sie nicht als gegeben anzunehmen, sondern die igfaltigkeit und Vieldeutigkeit der hier benutzten Ausdrücke daduch einzu- ıken, dass er genau den begrifflichen Inhalt angibt, den er mit ihnen verbindet. So beginnt das Buch mit einer Einleitung von 38 Seiten, auf denen Name, k und Wert der allgemeinen Chemie gekennzeichnet wird, worauf die wissen- liche Methode und die fundamentalen Definitionen eingehend und befriedigend ndelt werden. Die Abteilung Stöchiometrie erörtert die Mengeneinheiten der ie und die chemische Notation; es kommen dann Darlegungen über Atom- Molekulartheorie, chemische Energie, Affinität und Valenz und das periodische m. Wiederum kennzeichnet sich die persönliche Darstellungsweise des Ver- s darin, dass er spektroskopische Nachweise für die Theorie der anorganischen ition und Erörterungen über den Lichtäther, Vortexringe, die Radioaktivität die Elektronentheorie gibt. Dann erst beginnt die gewöhnliche Behandlung ase, Flüssigkeiten und festen Formarten, der osmotische Druck, optische Ver- isse, feste Lösungen und Kolloide, Flüssigkeiten. Hieran schliessen sich endlich infachern und die komplizierten chemischen Vorgänge, wo sachgemäss die rungen der Formart als die typischen, d. h. einfachsten chemischen Vorgänge ndelt werden. Dieses zeigt, in welchem Charakter das Buch verfasst ist, und lürfen hoffen, dass neben mehr technischen Abfassungen der Lehrbücher auch s mehr philosophische seinen Einfluss finden wird. *W. O.*

Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren. Ceriterden, Yttererden, konerde und Thorerde, Titansäure, Niobsäure und Tantalsäure. Von R. J. Meyer d O. Hauser. (Die chemische Analyse. Sammlung von Einzeldarstellungen, rausgegeben von B. M. Margosches XIV.—XV. Band.) 320 S. Verlag von Enke, Stuttgart 1912. Preis M. 10.—.

Was gestern eine chemische Kuriosität war, ist heute der Gegenstand einer en chemischen Industrie. Dieses charakteristische Wort eines Kenners der e findet seine restlose Anwendung auch auf die sogenannten seltenen Erden die verwandten Stoffe, die gemäss ihrer industriellen Bevorzugung in jüngster den Charakter der Seltenheit weitgehend verloren haben und zu Gegenständen en, die auch der Nichtchemiker täglich vor Augen hat, etwa im Glühstrumpf in der Metallfadenlampe. Dadurch hat sich zunächst auf technischem, dann auch auf wissenschaftlichem Gebiete eine grosse Menge von neuen Kennt- n über diese früher als so selten angesehenen Stoffe angesammelt, und Literatur ist der Entwicklung der Disziplin wie immer innerhalb der Chemie dem Fusse gefolgt. Demgemäss ist auch das vorliegende Werk durchaus der erung des Tages entsprechend, und da die Verfasser mit dem Gegenstande aus längerer eigener Erfahrung vertraut sind und über ihn mancherlei mit- ilen wissen, was noch nicht öffentliches Eigentum geworden ist, so darf man liesem Doppelband des Gesamtwerks über die Analyse eine Bereicherung rer Literatur begrüssen. *W. O.*

---

les annuelles de Constantes et Données numériques de Chimie, de Physique de Technologie. Publiées sous le patronage de l'Association internationale es Académies par le Comité international nommé par le VIIe Congrès de

Chimie appliquée. Commission permanente du Comité international: Bodenstein, Bruni, Cohen, Marie, Wilsmore. Sécrétaire général: Ch. Marie. Volume I. Année 1910. XXXIX + 726 S. Gauthier-Villars. Akademische Verlagsgesellschaft, J. & A. Churchill, University of Chicago Press 1912. Preis M. 21.50.

Der vorliegende schwere Quartband ist, wie der Titel erkennen lässt, das Produkt einer internationalen Kollaboration der Chemiker und Physiker. Diese hatte ihre Form bereits angenommen, bevor die internationale Assoziation der chemischen Gesellschaften zusammengetreten war, in deren Arbeitskreis die Sache wenigstens zum Teil gehören würde. Es handelt sich darum, den dauerhaftesten Teil der wissenschaftlichen Arbeit auf dem Gesamtgebiet der Physik und Chemie, nämlich das zahlenmässig ermittelte und auf allgemein bekannte Werte reduzierte Beobachtungsmaterial in einer bequem zugänglichen übersichtlichen Form jahraus und jahrein der wissenschaftlichen Welt mitzuteilen. Dazu ist eine internationale Kommission ernannt worden, und auch die Verlagsseite der Angelegenheit ist, wie aus dem Titel ersichtlich, international zwischen Frankreich, Deutschland, England und Amerika organisiert worden. Die allgemeine Sprache der Tabellen ist die französische. Alle wichtigen Dinge, insbesondere die Inhaltsverzeichnisse finden aber eine parallellaufende Viersprachigkeit, die, neben Französisch, Englisch, Deutsch und Italienisch umfasst. Das Ganze lässt sich vielleicht als ein auf die Form eines Jahresberichts gebrachter „Landolt-Börnstein" kennzeichnen.

Über den Nutzen einer derartigen Arbeit kann nicht der mindeste Zweifel bestehen. Wohl aber mögen einige Zweifel bezüglich der äussern Form ausgesprochen werden, in welcher dieses Werk an das Tageslicht getreten ist. Abgesehen von dem unhandlichen grossen Quartformat, welches zwar die Breite des Folioweltformates hat, aber 5 cm zu wenig in der Höhe misst, wird man das Zusammendrucken und -heften von Zahlenwerte beanstanden dürfen, welche sich über so verschiedenartige Messungsgebiete erstrecken, als das Gesamtgebiet der Physik und Chemie Abteilungen hat. Auch hier wäre das Monographieprinzip, die Zerlegung des gesamten Materials in eine Anzahl von kleinern Heften, welche jeweils die näher zusammengehörigen Dinge enthalten, die zweckmässigere Lösung der Frage gewesen. Die Hauptabnehmer, nämlich die Bibliotheken der wissenschaftlichen und technischen Laboratorien hätten ja ohnedies den ganzen Band genommen, so dass der Gesamtabsatz durch die Teilung sicherlich nicht gelitten haben würde. Anderseits würden aber viele Spezialarbeiter auf besondern Gebieten, denen der ganze Band, dem in jedem Jahr ein neuer, sicherlich nicht weniger umfangreicher folgen wird, zu dick und zu teuer ist, sich leichter entschliessen, die sie besonders interessierenden Einzelabteilungen, deren Preis auf ein Zehntel oder ein Zwanzigstel des Gesamtbandes gestellt werden könnte, auch gesondert zu kaufen. Damit würde die Unternehmung, deren Hauptschwierigkeit, wie in solchen Fällen immer, die Beschaffung der erforderlichen laufenden Mittel ist, auf eine sehr viel bequemere finanzielle Basis gestellt werden.

Dieses Beispiel zeigt, wie auch bestgedachte und sorgfältig überlegte Arbeiten dieser Art doch alsbald dadurch an Wert einbüssen, dass jede für sich gemacht wird, und dass ein organisatorischer Zusammenhang zwischen den verschiedenen einzelnen Unternehmungen nicht von vornherein in Betracht gezogen wird. Hoffentlich wird es der seit einem Jahr gegründeten „Brücke", dem Institut zur Organisation der gesamten geistigen Arbeit

, in dieser Beziehung bessere Kenntnisse und damit bessere Gewohnheiten
eteiligten Kreise zu bringen. *W. O.*

---

se des vins par volumétrie physico-chimique par Paul Dutoit et Marcel
ıx. 189 S. Lausanne, F. Rouge & Co., 1912.

e Verfasser haben in äusserst sinnreicher Weise das Verfahren der Leit-
tsbestimmungen wässeriger Lösungen angewendet, um eine ganze Anzahl von
zu beantworten, welche sich auf die Charakteristik und die Analyse der
beziehen. Indem sie den chemischen Vorgängen, die durch Zusätze geeig-
eagenzien in den Versuchsflüssigkeiten hervorgerufen werden, durch die
rung der elektrischen Leitfähigkeit folgen, gelangen sie zu einer Methode,
in vielen Fällen anwendbar ist, wo die andern Methoden versagen, und
zudem noch eine Fülle von weitern Auskünften durch die Form der so
nden Kurven gibt, die mit den bisherigen Methoden überhaupt nicht ge-
werden können.

ben der elektrischen Leitfähigkeit, die ihr Hauptmittel darstellt, benutzen
oren noch eine Anzahl anderer Verfahren, die ebenfalls auf der neuern
lung der allgemeinen und physikalischen Chemie beruhen, und welche in-
te Beispiele dafür darstellen, wie überraschend sich die technische Brauch-
von Dingen in geschickten Händen erweist, an deren Anwendung für ana-
Zwecke man bisher kaum jemals gedacht hat.

mit hat der Inhalt dieses Buches, der inzwischen so weit praktisch ent-
worden ist, dass die Verfasser einen regelmässigen praktischen Unter-
r die Untersuchung der Weine nach ihren Methoden eingerichtet haben,
er diesen angewendeten Zweck hinaus ein nicht geringes allgemeines In-
W. O.

---

mischen Grundlehren nach Menge, Mass und Zeit von J. H. van 't
†. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn, 1912. Preis M. 4.—.

sind besonders rege Gefühle, mit denen der Berichterstatter dieses
Bändchen zur Hand nimmt. Ist der Inhalt desselben doch gleichzeitig
letzten Gespräches, welches er mit dem dahingeschiedenen Freunde ge-
t, und in welchem noch einmal die alte Glut und Freude für die wissen-
he Arbeit und das wissenschaftliche Denken in dem bereits tiefzerrütteten
nus aufflammte, der dann freilich in den folgenden Tagen die durchge-
Erregung mit erhöhter Fiebertemperatur zahlen musste. Unvergessen wird
en, mit welcher jugendlichen Frische ihm der grosse Forscher den früh-
efundenen, aber erst gegen Ende des Lebens zur vollständigen Klarheit
ten Gesichtspunkt auseinandersetzte, unter welchem sich seinem zusammen-
den Auge das ganze inzwischen so riesig angewachsene Gebäude der phy-
en Chemie aufbaute. Diese Gedanken können nicht besser und klarer
t werden, als durch die Einleitungsworte, welche der Autor selbst seinem
rausgeschickt hat. Sie seien deshalb mitgeteilt.

ie Einteilung, welche in dieser Skizze der chemischen Grundlehren gewählt
dient wohl einige Erläuterung, da sie vielen fremd erscheinen mag und
bei wiederholter Behandlung des Gegenstandes sich als ziemlich natür-
eist.

Schon als ich in meiner Amsterdamer Stellung annähernd zwanzig Jahre lang die grosse Vorlesung über Chemie für Naturwissenschaftler und Mediziner abhielt und mit meinem Kollegen statt anorganische und organische Chemie zur Abwechslung einmal allgemeine und spezielle Chemie vortrug, entstand diese Einteilungsweise im Keim. Es zeigte sich, dass die Grundzüge der allgemeinen Chemie leicht fasslich sich anordnen, falls ein erstes Kapitel der Qualität, ein zweites der Quantität, ein drittes dem Volumen und ein viertes der Wärmeentwicklung und Affinität gewidmet wird.

Bei dem Versuch einer Wiederholung dieser Darstellungsweise an der Berliner Universität, wo ich mich entsprechend dem Zuhörerkreis freier bewegen konnte, schimmerte allmählich durch, dass die gewählte Einteilung sich den Grundbegriffen Qualität, Menge, Mass und Zeit auffällig anschliesst, indem sie durch Menge und Mass (Gramm-Zentimeter) die Arbeitsformen, welche oben als Wärme und Affinität auftreten, in natürlicher Folge bringt. Die einfachsten, allgemeinsten Grundsätze stehen so an erster Stelle, sogar die geschichtliche Entwicklung spiegelt sich öfters wider, während die komplizierten, mit dem Zeitbegriff zusammenhängenden Beziehungen zuletzt zur Behandlung kommen.

Die Bearbeitung des Themas für den Druck bot Gelegenheit, diesen Gedankengang weiter zu verfolgen. So entstand folgende Einteilung:

I. Die Qualität.
II. Die Quantität.
III. Die Dimension.
IV. Quantität und Dimension: die Arbeit.
V. Die Zeit.
VI. Quantität und Zeit: die Reaktionsgeschwindigkeit.
VII. Dimension und Zeit: die Fortpflanzungsgeschwindigkeit.
VIII. Quantität, Dimension und Zeit: die Arbeitsmaschinen.

In den Unterabteilungen ist möglichst nach dem in meinen Vorlesungen festgehaltenen Prinzip verfahren, der chemischen Erscheinung die analoge auf physikalischem Gebiet voranzustellen."

Sachlich ist noch zu bemerken, dass der letzte Abschnitt über Quantität und Zeit, welche die gewöhnliche Reaktionsgeschwindigkeit und die räumliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit der chemischen Vorgänge behandeln sollte, unvollständig geblieben ist; es sind nur monomolekulare Reaktion, multimolekulare Reaktion, Geschwindigkeit und Gleichgewicht erörtert worden, während die Schlussabteilung fehlt. Der Verfasser hatte noch selbst das Manuskript bis dahin fertig gestellt und die ersten Druckbogen revidiert. Das Buch ist dann in der nicht ganz vollständigen Form von E. Cohen herausgegeben worden. Der Herausgeber hat, einem vollkommen richtigen Gefühl folgend, vermieden, irgendwelche Zusätze zu diesem geistigen Testament des grossen Forschers zu machen. *W. O.*

Zur Kenntnis der Folgereaktionen. III.

Die Hydrolyse von Säureamiden und Nitrilen.

Von

Nicolas von Peskoff und Julius Meyer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 11. 12.)

Einleitung.

Vor einigen Jahren fand Jul. Meyer[1]) bei der Untersuchung der sauren und alkalischen Verseifung der Ester mehrsäuriger Alkohole und mehrbasischer Säuren einige Regelmässigkeiten, die mit der Konstitution und der Ionisation der Ausgangsstoffe und der bei der Verseifung sich ergebenden Zwischen- und Endprodukte zusammenzuhängen schienen. Es hatte sich damals ergeben, dass identische Estergruppen, d. h. solche von gleicher Zusammensetzung und von gleicher Stellung im Molekül, zwar nacheinander, aber mit derselben Geschwindigkeitskonstanten abgespalten werden. Anderseits hing die katalytische Wirkung der *H*- und *OH*-Ionen davon ab, ob im Estermolekül eine elektrische Ladung vorhanden war, welches Vorzeichen diese Ladung trug, und wo diese Ladung im Molekül lokalisiert war.

Es schien uns nun von Interesse zu sein, die damals aufgefundenen Regelmässigkeiten durch neues Versuchsmaterial noch weiter zu stützen und, wenn möglich, auch zu erweitern und zu vervollkommnen. Da in den vorhergehenden Abhandlungen bereits eine recht grosse Zahl von organischen Estern untersucht worden sind, so wandten wir uns jetzt einer andern Körperklasse der organischen Chemie zu, bei deren Verseifung die Möglichkeit der verschiedensten Variationen vorlag, nämlich den organischen Nitrilen und Säureamiden.

Behandelt man ein einfaches Säurenitril mit Wasser in Gegenwart einer katalysierenden Säure oder eines entsprechend wirkenden Alkalis, so entsteht meist ein Säureamid, das dann in zweiter Stufe in die Säure selbst oder in ein Salz der entsprechenden Säure übergeht, so dass hier eine stufenweise verlaufende Reaktion, eine Folgereaktion vorliegt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 81 (1909); **67**, 257 (1909); Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 186, 485 (1907).

Anderseits kann man auch Amide von mehrbasischen Säuren durch geeignete Behandlung mit Wasser und einem Katalysator in Salze der mehrbasischen Säure überführen, eine Reaktion, die sich der Verseifung der Polyester vollständig an die Seite stellen lässt, und die ebenfalls stufenweise verläuft.

Die Verseifung von Nitrilen mehrbasischer Säuren ist am Naphtalindinitril bereits früher einmal von F. Kaufler[1]) in Angriff genommen worden. Indessen sind einige der dort gemachten Annahmen recht zweifelhaft und einer eingehendern Begründung durch das Experiment bedürftig.

Das Problem, welches hier gelöst werden sollte, war dasselbe wie in den vorhergehenden Untersuchungen, nämlich die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen aufeinander folgenden, sich aber nebeneinander abspielenden Teilreaktionen. Für besondere einfache Fälle ist diese Aufgabe damals gelöst worden und hat zu komplizierten Differentialgleichungen geführt, die vielfach nicht vollständig lösbar waren, so dass gelegentlich zu Näherungsmethoden gegriffen werden musste.

Wir haben hier versucht, das gestellte Problem in möglichst allgemeiner Form aufzustellen und zu lösen und dann daraus die verschiedenen vorkommenden besondern Fälle abzuleiten.

Entwicklung der allgemeinen Gleichungen.

Die mathematische Behandlung der kinetischen Gleichungen in ihrer allgemeinen, umfassendsten Form rührt von R. Wegscheider[2]) her. Eine allgemeine Integration der dort aufgestellten Differentialgleichungen hat sich aber nicht ausführen lassen. Für besondere Fälle von monomolekularen Folgereaktionen hat dann A. Rakowski[3]) die Integration durchgeführt. Für den Fall der über mehrere Stufen laufenden mono- und bimolekularen Vorgänge hat dann Jul. Meyer[4]) diese Gleichungen in einer Form darzustellen und zu behandeln gelehrt, die ihre Richtigkeit und Brauchbarkeit an der Hand einer grossen Zahl von Versuchen dartat. Es sind noch mehrere andere Arbeiten auf diesem Gebiete zu erwähnen. Gelegentlich wurde die mathematische Behandlung des Problems der stufenweise verlaufenden Reaktionen in einzelnen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 502 (1906).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 513 (1901); **41**, 52 (1902).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 321 (1907).
[4]) Loc. cit.

Punkten in Angriff genommen, wie z. B. in den Arbeiten von Helm[1], von Knoblauch[2], von Kaufler[3] u. a. Jedoch beschränkten diese Autoren sich meistens auf spezielle Fälle, und sie gaben keine allgemeine mathematische Theorie solcher Reaktionen.

Wir stellen uns nun einen möglichst allgemeinen bimolekularen Vorgang vor, bei dem also ein bestimmter Stoff mit einem zweiten in Reaktion tritt. Die erste Verbindung enthält mehrere reaktionsfähige Gruppen, die sich nacheinander mit dem zweiten Stoffe NM umsetzen können. Bei den Glykolestern z. B. war die Anzahl der reaktionsfähigen Gruppen gleich zwei, bei den Glycerinestern gleich drei. Wir wollen uns hier, im Anschluss an das Versuchsmaterial, auf zwei reaktionsfähige Grenzen P_1 und P_2 beschränken. Bei drei Gruppen wird die mathematische Behandlung bedeutend schwieriger, wie R. Wegscheider[4] bei der theoretischen Erörterung der Glycerinesterverseifung gefunden hat. Etwas prinzipiell Neues hat sich aber dabei sonst nicht ergeben.

Bei der Einwirkung der Verbindung $R\left\langle\begin{matrix}P_1\\ P_2\end{matrix}\right.$ auf den zweiten Stoff MN sind nun folgende Reaktionen möglich:

$$\text{I.}\quad R\left\langle\begin{matrix}P_1\\ P_2\end{matrix}\right. + MN \xrightarrow{k_1} R\left\langle\begin{matrix}M\\ P_2\end{matrix}\right. + NP_1,$$

$$\text{I}'.\quad R\left\langle\begin{matrix}P_1\\ P_2\end{matrix}\right. + MN \xrightarrow{k_1'} R\left\langle\begin{matrix}P_1\\ M\end{matrix}\right. + NP_2,$$

$$\text{II.}\quad R\left\langle\begin{matrix}M\\ P_2\end{matrix}\right. + MN \xrightarrow{k_2} R\left\langle\begin{matrix}M\\ M\end{matrix}\right. + NP_2,$$

$$\text{II}'.\quad R\left\langle\begin{matrix}P_1\\ M\end{matrix}\right. + MN \xrightarrow{k_2'} R\left\langle\begin{matrix}M\\ M\end{matrix}\right. + NP_1.$$

Die Aufgabe besteht nun darin, durch Bestimmung der Änderung der Konzentration der ursprünglichen Verbindung RP_1P_2 oder des Endproduktes RMM oder eines der intermediär auftretenden Stoffe die Geschwindigkeitskonstanten k_1, k_1', k_2, k_2', der verschiedenen sich überein-

[1] W. Ostwalds Lehrb. allgem. Chemie, II, 2, 277.
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie 26, 96 (1898).
[3] Loc. cit.
[4] Wien. Monatsh. f. Chemie 29, 84 (1907).

ander lagernden und nebeneinander abspielenden Reaktionen zu berechnen.

Im allgemeinen stellen solche Schemata einen bimolekularen Prozess dar; in einzelnen Fällen aber, wo die zweite Substanz, die wir durch NM bezeichnet haben, in viel grösserer Menge vorhanden ist, so dass ihre Konzentrationsänderung während des Vorgangs praktisch unmerklich ist, nehmen diese Reaktionen monomolekularen Charakter an.

Das Problem kann sich aber auch dadurch vereinfachen, dass die ursprüngliche Substanz zwar eine einzige reagierende Gruppe besitzt, dass aber bei der Reaktion noch ein Zwischenprodukt entsteht, das sich dann noch einmal umzusetzen vermag:

$$RP + NM \xrightarrow{k_1} RM' + NP, \quad \text{(a)}$$

$$RM' + NM \xrightarrow{k_2} RM + Z. \quad \text{(b)}$$

Wir sind nun nur in höchst seltenen Fällen imstande, die beiden intermediär auftretenden Substanzen $R\begin{matrix} M \\ P_2 \end{matrix}$ und $R\begin{matrix} P_1 \\ M \end{matrix}$ einzeln zu fassen und aus ihren Konzentrationen die Werte für die Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen. Wohl aber haben wir oft die Möglichkeit, mit der einen oder der andern von diesen Übergangsformen in reinem Zustande zu experimentieren und so die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Stufen gesondert für sich, nicht verdeckt von den übrigen Stufen des Vorgangs zu bestimmen. Dann geht unsere Aufgabe in folgende über: wir gehen von einer Verbindung $R\begin{matrix} P_1 \\ P_2 \end{matrix}$ aus, die durch eine Substanz NM zersetzt wird. Die Geschwindigkeit des Vorgangs können wir entweder durch Bestimmung der Verminderung der Menge der Substanz NM oder $R\begin{matrix} P_1 \\ P_2 \end{matrix}$ oder, wie es bei den meisten Verseifungsreaktionen der Fall ist, durch Bestimmung der Vermehrung der Gesamtkonzentration der Zwischen- und Endprodukte, also:

$$R\begin{matrix} M \\ P_1 \end{matrix} + R\begin{matrix} P_2 \\ M \end{matrix} + RMM$$

feststellen; ausserdem ist uns der eine oder der andere der k-Werte aus besondern Versuchen mit den reinen Zwischenprodukten bekannt, und nun müssen wir eine mathematische Formel ableiten, die uns die Möglichkeit gewährt, aus dem bekannten vorhandenen Versuchsmaterial die übrigen k-Werte zu berechnen.

Betrachten wir zuerst nur die einfache Teilreaktion II:

$$R{<}^{M}_{P_2} + NM \xrightarrow{k_2} R{<}^{M}_{M} + NP_2.$$

Wir nehmen an, dass die Konzentration der reagierenden Substanzen $R{<}^{M}_{P_2}$ und NM bei Beginn des Versuchs, also zur Zeit $t = 0$, A und B sind. Im Laufe der Reaktion wird sich die Konzentration der Substanz NM nach Verlauf der Zeit t um den Wert u vermindert haben. Von der Substanz $R{<}^{M}_{P_2}$ wird dabei auch eine Menge x zersetzt sein, und da die beiden Stoffe meistens in äquivalenten Mengen reagieren, so wird nach einer und derselben Zeit t in diesem Falle $x = u$ sein.

Die Konzentration der beiden Substanzen sind also zur Zeit t $A - x$ und $B - u$, und die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung der Substanz $R{<}^{M}_{P_2}$ ist nach dem Massenwirkungsgesetz gleich dem Produkte der augenblicklichen Konzentrationen der beiden reagierenden Stoffe; es ist also:

$$\frac{d(A-x)}{dt} = -\frac{dx}{dt} = -k_2(A-x).(B-u) \tag{1}$$

oder umgeformt:

$$x = \int_0^t k_2(A-x).(B-u).dt = u = \int_0^t k_2(A-x).(B-x)\,dt. \tag{2}$$

Nach entsprechender Umgestaltung erhält man durch Integration die Exponentialgleichung:

$$\frac{A(B-x)}{B(A-x)} = e^{-k_2.t.(A-B)}, \tag{3}$$

aus der sich k_2 auswerten lässt zu:

$$k_2 = \frac{1}{t}\cdot\frac{1}{A-B}\cdot\ln\frac{B.(A-x)}{A(B-x)}. \tag{4}$$

Derartige kinetische Gleichungen werden bekanntlich im allgemeinen am Versuchsmaterial so geprüft, dass man die Konstante k, die sogenannte Geschwindigkeitskonstante, für verschiedene Zeiten t ausrechnet und auf ihre von der Zeit unabhängige Konstanz prüft.

Wenn die ursprünglichen aktiven Mengen der beiden Substanzen einander gleich waren, z. B. beide gleich A, so ergibt sich die viel einfachere und zur Auswertung auch viel bequemere Formel:

$$x = \int_0^t k_2 \cdot (A - x)^2 \cdot dt \tag{5}$$

und daraus:

$$k_2 = \frac{1}{t \cdot A} \cdot \frac{x}{A - x} \cdot \tag{6}$$

In dieser Weise bestimmen wir den Wert für k_2 und k_2', wenn wir über die Übergangssubstanzen $R\genfrac{}{}{0pt}{}{M}{P_1}$ und $R\genfrac{}{}{0pt}{}{P_2}{M}$ verfügen können. Unsere Aufgabe ist aber, von der Ursubstanz $R\genfrac{}{}{0pt}{}{P_1}{P_2}$ ausgehend, auch die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_1' zu bestimmen. Wir wollen nun im folgenden die kinetischen Gleichungen für den allgemeinsten Fall des vorliegenden Problems aufstellen und gehen dazu von einer Substanz aus, die an einem Radikal R zwei reaktionsfähige Gruppen P_1 P_2 enthält, welche im allgemeinen miteinander **nicht** identisch sind. Die beiden Gruppen P_1 und P_2 werden daher mit dem zweiten Stoffe NM auch mit verschiedenen Geschwindigkeiten in Reaktion treten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten dieser Gruppen sind demnach auch durch verschiedene Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_1' gekennzeichnet. Wenn wir annehmen, dass die beiden Gruppen nicht auf einmal, sondern hintereinander abgespalten werden, so kann die Ursubstanz in der ersten Phase sich nach dem bereits erwähnten Reaktionsschema umsetzen:

$$R\genfrac{}{}{0pt}{}{P_1}{P_2} + NM \xrightarrow{k_1} RMP_2 + NP_1, \tag{I}$$

$$R\genfrac{}{}{0pt}{}{P_1}{P_2} + NM \xrightarrow{k_1'} RMP_1 + NP_2. \tag{I'}$$

Es treten demnach bei diesem Vorgange zwei verschiedene Zwischenprodukte auf, die sich dann mit dem zweiten Stoffe noch weiter umsetzen werden. Die Geschwindigkeiten dieser zweiten Stufe sind durch Konstanten k_2 und k_2' charakterisiert. Zur Zeit $t = 0$, also beim Beginne des Versuches, ist nur die Ursubstanz RP_1P_2 neben dem zweiten Stoffe NM vorhanden, und zwar sei die Konzentration in Normalitäten

ausgedrückt, der Substanz RP_1P_2 zur Zeit $t = 0$ gleich A und dementsprechend sei die Anfangskonzentration der Substanz NM gleich B. Nach Verlauf einer gewissen Zeit t ist von der ursprünglichen Substanz RP_1P_2 die Menge x umgesetzt worden, und zwar hat sie sich nicht nur in die Zwischenprodukte RP_1M und RP_2M, sondern zu einem weitern Teile über diese hinaus bis in das Endprodukt RMM umgewandelt.

Es sei nun zur Zeit t die Konzentration von RP_2M gleich C_1, die Konzentration von RP_1M gleich C_2 und die Konzentration des Endproduktes gleich z. Es muss demnach sein:

$$x = C_1 + C_2 + z. \tag{7}$$

Zur Umsetzung ist dabei von dem zweiten Stoffe die Menge u erforderlich gewesen. Während zur Bildung von C_1 und C_2 äquivalente Mengen von NM erforderlich waren, ist zur Bildung von z die doppelte äquivalente Menge verbraucht worden. Es ist demnach:

$$u = C_1 + C_2 + 2x. \tag{8}$$

Aus diesen zwei Gleichungen lassen sich noch folgende Beziehungen ableiten:

$$u = x + z = 2x - (C_1 + C_2), \tag{9}$$

$$z = x - (C_1 + C_2), \tag{10}$$

$$C_1 + C_2 = x - z. \tag{11}$$

Die Konzentrationsabnahme der Ausgangssubstanz wird infolge der angenommenen Reaktionsgabelung durch zwei Vorgänge bewirkt: nämlich erstens durch die Reaktion nach Schema I, die mit einer Geschwindigkeit erfolgt, welche proportional den augenblicklichen Konzentrationen $(A - x)$ und $(B - u)$ der miteinander reagierenden Stoffe ist, und zweitens durch die Reaktion nach Schema I′, deren Geschwindigkeit ebenfalls proportional $(A - x)$ und $(B - u)$ ist. Es ist demnach die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme der Ursubstanz gleich:

$$\frac{d(A-x)}{at} = -k_1.(A-x).(B-u) - k_1'(A-x).(B-u). \tag{12}$$

Die Konzentrationsänderung jedes Zwischenproduktes setzt sich ebenfalls aus zwei Teilen zusammen, indem das Zwischenprodukt erstens durch Umsetzung der Ausgangssubstanz fortwährend erzeugt wird, und indem zweitens ein Teil des vorhandenen Zwischenproduktes gleichzeitig umgesetzt wird. Der erste Teil ist proportional der zur Zeit t vorhandenen Konzentration $(A - x)$ der Ausgangssubstanz und der Konzentration $(B - u)$ des zweiten Stoffes. Der zweite Teil ist proportional

der Zeit t vorhandenen Konzentration C des Zwischenprodukts und des zweiten Stoffes $(B-u)$, so dass für die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung des Zwischenproduktes RP_2M sich die kinetische Gleichung ergibt:

$$\frac{dC_1}{dt} = k_1(A-x).(B-u) - k_2 C_1.(B-u), \tag{13}$$

und ganz entsprechend erhalten wir für die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung des Zwischenproduktes RP_1M die Gleichuug:

$$\frac{dC_2}{dt} = k_1'.(A-x).(B-u) - k_2'.C_2.(B-u). \tag{14}$$

Die Konzentrationen der Zwischenprodukte C_1 und C_2 lassen sich bei unsern Versuchen nicht direkt messen, ebensowenig wie die Konzentrationsabnahme x der ursprünglichen Substanz und die Konzentrationsabnahme u des zweiten Stoffes NM auf direktem Wege festgestellt werden kann. Bei unsern Versuchen konnte zwar die Konzentration des entstandenen Endproduktes zu verschiedenen Zeiten gemessen werden, aber bei andern Versuchen werden sich bei geeigneten Versuchsmaterialien gegebenenfalls ebenso leicht die Konzentrationsänderungen des Anfangsstoffes oder der Zwischenprodukte messend verfolgen lassen.

Es müssen sich also, je nach den Versuchsbedingungen zwischen t und einer der Variablen x, C_1, C_2, z und u irgendwelche Beziehungen aufstellen lassen. Im folgenden wurde eine Gleichung zwischen t und x abgeleitet; für x lassen sich dann ohne Schwierigkeit die andern Variablen einführen. Der Übersichtlichkeit wegen stellen wir unsere fünf Gleichungen nochmals zusammen:

$$x = C_1 + C_2 + z, \tag{7}$$

$$u = C_1 + C_2 + 2z, \tag{8}$$

$$\frac{d(A-x)}{dt} = -k_1(A-x).(B-u) - k_1'.(A-x).(B-u), \tag{12}$$

$$\frac{dC_1}{dt} = k_1.(A-x).(B-u) - k_2.C_1.(B-u), \tag{13}$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_1'.(A-x).(B-u) - k_2.C_2.(B-u). \tag{14}$$

Aus den Gleichungen (7) und (8) ergibt sich:

$$C_1 + C_2 = x - z \quad \text{und} \quad u = x + z.$$

Durch Vereinfachung der Gleichung (12) bekommen wir:

$$\frac{d(A-x)}{dt} = -(k_1 + k_1').(A-x).(B-u). \tag{15}$$

Durch Einsetzen des Wertes für u in die Gleichungen (13) und (14) und Addition dieser beiden folgt weiter:

$$\left.\begin{aligned}\frac{d(C_1+C_2)}{dt} = \frac{d(x-z)}{dt} &= (k_1+k_1').(A-x).(B-x-z) \\ &- (k_2+k_2').(x-z).(B-x-z).\end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Addition von (15) und (16) gibt:

$$\frac{d(A-z)}{dt} = -(k_2+k_2').(x-z).(B-x-z). \quad (17)$$

Division von (17) durch (15) liefert uns dann:

$$\frac{d(A-z)}{d(A-x)} = \frac{k_2+k_2'}{k_1+k_1'} \cdot \frac{x-z}{A-x} \quad (18)$$

oder wenn man:

$$\frac{k_2+k_2'}{k_1+k_1'} = \alpha$$

setzt:

$$\frac{d(A-z)}{d(A-x)} = \alpha \cdot \frac{x-z}{A-x}. \quad (18')$$

Setzen wir nun weiter $A-z = q$ und $A-x = p$, so erhalten wir:

$$\frac{dq}{dp} = \alpha \cdot \frac{q-p}{p} \quad (19)$$

oder:

$$\frac{dq}{dp} = \alpha \cdot \left(\frac{q}{p} - 1\right). \quad (19')$$

Fügen wir jetzt noch eine von q abhängige Veränderliche w ein, indem wir $\frac{p}{q} = w$ setzen, dann ist $q = p.w$ und $\frac{dq}{dp} = w + p \cdot \frac{dw}{dp}$. Die Gleichung (19') wird dann durch Einführung dieses Wertes:

$$w + p \cdot \frac{dw}{dp} = \alpha . w - \alpha$$

oder:

$$p \cdot \frac{dw}{dp} = (\alpha - 1).w - \alpha$$

und etwas umgeformt:

$$\frac{dw}{(\alpha-1).w-\alpha} = \frac{dp}{p}. \quad (20)$$

Durch Integration der Gleichung (20) ergibt sich:

$$\ln[(\alpha-1).w-\alpha] = (\alpha-1).lp + \ln\gamma \quad (20')$$

und:

$$(\alpha-1).w-\alpha = \gamma . p^{\alpha-1}, \quad (21)$$

wo γ eine Integrationskonstante ist. Diese Integrationskonstante lässt sich leicht unter der Annahme bestimmen, dass zur Zeit $t = 0$ auch $z = 0$, also $p = q = A$, also $w = 1$ ist. Dann folgt aus (21):

$$\gamma = -A^{1-\alpha}.$$

Da $q = p \, . \, w$ ist, ergibt sich:

$$q = \frac{1}{\alpha - 1} \cdot \gamma \cdot p^{\alpha} + \frac{\alpha}{\alpha - 1} \cdot p. \tag{22}$$

Gleichung (15) lautet nun in q und p ausgedrückt:

$$\frac{dp}{dt} = -(k_1 + k_1') \, . \, p \, . \, (q + p + B - 2A) \tag{23}$$

und wegen (22) ergibt sich weiter:

$$\frac{dp}{dt} = -(k_1 + k_1') \cdot p \, . \left(\gamma \cdot \frac{p^{\alpha}}{\alpha - 1} + \frac{2\alpha - 1}{\alpha - 1} \cdot p + B - 2A\right). \tag{24}$$

Durch Integration folgt hieraus:

$$(k_1 + k_1') \, . \, t = \int \frac{dp}{p \, . \left(\gamma \frac{p^{\alpha}}{\alpha - 1} + \frac{2\alpha - 1}{\alpha - 1} \cdot p + B - 2A\right)}. \tag{25}$$

Da $z = A - q$ ist, so ist wegen Gleichung (22):

$$z = A - \frac{\alpha}{\alpha - 1} \cdot p - \frac{1}{\alpha - 1} \cdot \gamma \cdot p^{\alpha}. \tag{26}$$

Wenn wir für α, γ und p ihre Werte in Gleichung (26) einsetzen, so bekommen wir endlich:

$$\left. \begin{aligned} z = A - \frac{k_2 + k_2'}{(k_2 + k_2') - (k_1 + k_1')} \cdot (A - x) \\ + \frac{k_1 + k_1'}{(k_2 + k_2') - (k_1 + k_1')} \cdot A^{1 - \frac{k_2 + k_2'}{k_1 + k_1'}} \cdot (A - x)^{\frac{k_2 + k_2'}{k_1 + k_1'}}. \end{aligned} \right\} \tag{27}$$

Durch Einsetzen derselben Werte in die integrierte Gleichung (25) erhalten wir schliesslich die allgemeinste Formel für die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen zwei Substanzen, von denen die eine RP_1P_2 und die andere NM ist, und bei der die Zersetzung des Stoffes RP_1P_2 in der Weise verläuft, dass zwei Reihen von Zwischenprodukten entstehen, die die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_1' und k_2 und k_2' haben:

$$\left. \begin{aligned} & (k_1 + k_1') \, . \, t \\ = & \int \frac{-\,dx}{(A - x) \, . \left\{ \frac{2(k_2 + k_2') - (k_1 + k_1')}{(k_2 + k_2') - (k_1 + k_1')} \, . \, (A - x) + B - 2A - A^{1 - \frac{k_2 + k_2'}{k_1 + k_1'}} \frac{k_1 + k_1'}{(k_2 + k_2') - (k_1 + k_1')} \, . \, (A - x)^{\frac{k_2 + k_2'}{k_1 + k_1'}} \right\}} \end{aligned} \right\} \tag{28}$$

Durch die beiden Gleichungen (25) und (26) oder durch dieselben Gleichungen in ihrer entwickelten Form (27) und (28) ist nunmehr z als Funktion von t mittels des Parameters p. bzw. $A - x$ bestimmt; wegen der Beziehung $p = A - x$ ist durch Gleichung (26) eventuell (28) unmittelbar auch der Zusammenhang zwischen x und t gegeben.

In dieser allgemeinen Form ist diese Gleichung nur mit grossen Schwierigkeiten anzuwenden. Ausserdem liegt bisher noch kein experimentelles Material zu ihrer Prüfung vor. Für einige Fälle lässt sie sich jedoch vereinfachen, wie nun gezeigt werden soll.

A. Wir wollen einmal annehmen, dass die Zwischenprodukte RP_1M und RP_2M mit gleicher Geschwindigkeit gebildet und weiter zersetzt werden, dass die Gruppen P_1 und P_2 also identisch sind. Es ist demnach $k_1 = k_1'$ und $k_2 = k_2'$. Mit dieser Annahme bekommen wir aus (28) folgende vereinfachte Gleichungen:

$$2 \,.\, k_1 \,.\, t = \int \frac{dx}{(A-x)\cdot\left\{\dfrac{2k_2 - k_1'}{k_2 - k_1}\cdot(A-x) + B - 2A - A^{\frac{k_1-k_2}{k_1}}\cdot\dfrac{k_1}{k_2-k_1}\cdot(A-x)^{\frac{k_2}{k_1}}\right\}} \tag{29}$$

und aus (27):

$$z = A - \frac{k_2}{k_2 - k_1}\cdot(A-x) + \frac{k_1}{k_2 - k_1}\cdot A^{\frac{k_1-k_2}{k_1}}\cdot(A-x)^{\frac{k_2}{k_1}}. \tag{30}$$

Diese Gleichungen entsprechen dem Vorgange bei der Verseifung des Malon- und Succinamids, wie überhaupt allgemein einem Vorgange, bei dem zwei identische Gruppen nacheinander in Reaktion treten. Derartige Vorgänge sind z. B. die Verseifungen der Ester zweisäurigen Basen und zweibasischen Alkohole, wie Jul. Meyer[1]) bereits eingehend untersucht hat. Dementsprechend muss auch unsere allgemeine Gleichung unter dieser vereinfachenden Annahme zu denselben Formeln führen, welche Jul. Meyer dort abgeleitet hat, und so ist auch unsere Gleichung (30) tatsächlich identisch mit der von Jul. Meyer auf andern Wegen und noch nicht in so allgemeiner Form abgeleitete Gleichung:

$$z = \frac{k_1}{k_1 - k_2}\cdot\left[A - \frac{k_2}{k_1}\cdot x - A^{\frac{k_2-k_1}{k_1}}\cdot(A-x)^{\frac{k_2}{k_1}}\right].$$

Da ferner nach Gleichung (8) $u = x + z$ ist, so ergibt sich durch Umformung unserer Gleichung (30) weiterhin:

$$u = \frac{k_1}{k_1 - k_2}\cdot\left\{A + \frac{k_1 - 2k_2}{k_1}\cdot x - A^{\frac{k_1-k_2}{k_1}}\cdot(A-x)^{\frac{k_2}{k_1}}\right\}$$

eine Gleichung, die ebenfalls Jul. Meyer aus speziellern Annahmen bereits bei der stufenweisen Versteifung der Ester zweibasischer Säuren gefunden hat.

Diese Übereinstimmung dürfte wohl als gewichtiger Beweis für die Richtigkeit unserer theoretischen Anschauungen gelten.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 262 (1909).

Die aus unserer allgemeinen Gleichung (28) durch die Annahme, dass $k_1 = k_2'$ und $k_2 = k_2'$ ist, entstandene Formel (29) lässt sich aber noch weiter vereinfachen, indem wir noch die weitere Annahme machen, dass die erste Stufe der Reaktion doppelt so schnell verläuft wie die zweite. Derartige Verhältnisse haben Geitel[1]), R. Kremann[2]), E. Abel[3]) und Jul. Meyer[4]) bei verschiedenen Folgereaktionen tatsächlich angetroffen. Dann gehen die Gleichungen (29) und (30) in folgende einfachere über:

$$t = \frac{1}{4 . k} \cdot \int \frac{dx}{(A-x) . [B - 2A - 2A^{1/2}(A-x)^{1/2}]}, \tag{31}$$

und aus Gleichung (30) ergibt sich:

$$z = 2A - x - 2A^{1/2} . (A-x)^{1/2} . \tag{32}$$

Auch diese Formel, die wir also aus unserer allgemeinen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung durch Festsetzung vereinfachender Annahmen erhalten haben, hat Jul. Meyer bereits für besondere Fälle abgeleitet.

Bei unsern experimentellen Versuchen mit Malon- und Succinamid wurde die Menge des Stickstoffs bestimmt, die aus dem Endprodukte *RMM* durch Bromlauge entwickelt wurde. Wenn wir aber die vorher erwähnte Annahme machen, dass $k_1 = 2k_2$ ist (was in der Tat auch am häufigsten vorkommt), so können wir in diesem Falle sowohl die Konzentrationsverminderung des Urstoffes RP_1P_2 d. h. x, als auch den Konzentrationszuwachs des Endproduktes *RMM* d. h. z bestimmen. Damit wird auch die Summe $(x + z)$ bestimmt. Wir wissen aber, dass die Summe $x + z = u$ ist. Wenn wir jetzt in die Gleichung $x + z = u$ den Wert von z aus Gleichung (32) einsetzen, so bekommen wir:

$$u = 2A - 2A^{1/2} . (A-x)^{1/2} \tag{33}$$

oder:

$$A - x = \frac{1}{4A} \cdot (2A - u) . du \tag{34}$$

und die Differentialgleichung lautet:

$$dx = \frac{1}{2A} \cdot (2A - u) . du . \tag{35}$$

Durch Einsetzen dieser Werte in die Geschwindigkeitsgleichung: $\frac{dx}{dt} = k . (A-x) . (B-u)$ geht diese Gleichung über in:

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **55**, 433 (1897); **57**, 113 (1898).
[2]) Wiener Monatshefte **27**, 607 (1906).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 558 (1906).
[4]) Loc. cit.

$$dt = \frac{2\,du}{k.(2A-u).(B-u)}, \tag{36}$$

woraus sich durch Integration dann endlich ergibt:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{2A-B} \cdot ln\, \frac{B.(2A-u)}{2A.(B-u)}. \tag{37}$$

Diese Gleichung ist der gewöhnlichen bimolekularen Geschwindigkeitsgleichung ganz analog. Der Unterschied besteht nur darin, dass hier statt A, d. h. statt der Konzentration des Urstoffes RP_1P_2, die Konzentration der beiden Gruppen P_1 und P_2, also $2A$, in Rechnung gestellt wird. Es ist aber noch eine weitere Vereinfachung möglich: nämlich, wenn A und B gleichgesetzt werden, d. h., wenn die Substanzen RP_1P_2 und NM in äquivalenten Mengen vorhanden sind. Dann nimmt die Gleichung (37) folgende noch einfachere, aber wiederum der gewöhnlichen bimolekularen Gleichung unter der Bedingung identischer Konzentrationen der beiden reagierenden Stoffe analoge Form an:

$$k = \frac{u}{t.2A.2(A-u)} = \frac{u}{4t.A.(A-u)}. \tag{38}$$

B. Jetzt wollen wir den Fall untersuchen, dass $P_2 = 0$ ist, mit andern Worten, dass das zweite Zwischenprodukt im Laufe der Verseifung selbst gebildet und weiter zersetzt wird. Experimentell liegt ein solcher Fall bei der Verseifung der Nitrile vor. Hier müssen wir ganz allgemein $k_1 = n.k_2$ setzen; dabei kann n auch sehr gross sein. Indessen können wir die Werte für k in der Gleichung (29) nur mühevoll durchs Suchen finden. Um dieses Suchen und Probieren zu erleichtern, hat Jul. Meyer[1]) in seinen mathematischen Untersuchungen eine Methode vorgeschlagen, die darin besteht, dass einige Messungen ganz am Anfange des Vorganges gemacht werden können, so dass wir $A-x$ noch mit erlaubter Annäherung gleich A setzen dürfen. Dann nimmt die Gleichung $u = x + z$ (wo für z sein Wert aus Gleichung (30) eingesetzt wird), folgende einfache Form an:

$$x = \frac{n-1}{n-2} \cdot u \tag{39}$$

und durch Einsetzen dieses Wertes in die Geschwindigkeitsgleichung und durch darauffolgende Integration bekommen wir schliesslich:

$$k_1 = nk_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{\frac{n-2}{n-1} \cdot (A-B)} \cdot ln\, \frac{B\left(\frac{n-2}{n-1}(A-u)\right)}{\frac{n-2}{n-1} \cdot A.(B-u)}. \tag{40}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 265 (1909).

Wenn der Unterschied zwischen beiden Geschwindigkeiten sehr gross ist, also n sehr gross ist, so können wir den Ausdruck $\frac{n-2}{n-1}$ gleich 1 setzen. Dann geht die Gleichung (40) in die gewöhnliche leicht auszuwertende bimolekulare, einstufige Geschwindigkeitsgleichung über.

C. Alle diese Untersuchungen der allgemeinen Gleichung bezogen sich auf Fälle, in denen bimolekulare Reaktionen vorlagen. Wie schon gesagt, verlaufen die Zersetzungen sehr oft so, dass die Veränderung der Konzentration des zweiten Stoffs NM (der in diesem Falle in grossem Überschuss vorhanden sein muss), nicht merklich ist. In solchen Fällen liegt ein scheinbar monomolekularer Prozess vor, und die Geschwindigkeitsgleichungen nehmen eine einfachere Form an, indem u gleich 0 gesetzt wird, und B als eine zur Geschwindigkeitskonstante k_2 gehörige unveränderliche Grösse betrachtet werden kann.

Wenn wir alles, was bei der mathematischen Behandlung der bimolekularen Prozesse gesagt wurde, im Auge behalten, so können wir dann für die monomolekularen zweistufigen Vorgänge folgende vier Gleichungen aufstellen:

$$x = C_1 + C_2 + z, \tag{41}$$

$$\frac{d(A-x)}{dt} = -k_1(A-x) - k_1'.(A-x), \tag{42}$$

oder nach entsprechender Umformung:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_1').(A-x), \tag{42'}$$

$$\frac{dC_1}{dt} = k_1.(A-x) - k_1'.C_1, \tag{43}$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_1'(A-x) - k_2'.C_2. \tag{44}$$

Aus der Gleichung (41) haben wir $C_1 + C_2 = x - z$.

Durch Addition der Gleichungen (43) und (44) und Einsetzen des Wertes für die Summe $C_1 + C_2$ erhalten wir:

$$\frac{d(x-z)}{dt} = (k_1 + k_1')(A-x) - (k_2 + k_2').(x-z). \tag{45}$$

Addition von (45) und (42) gibt:

$$\frac{d(A-z)}{dt} = -(k_2 + k_2').(x-z). \tag{46}$$

Durch Division der Gleichung (46) durch die Gleichung (42) ergibt sich:

$$\frac{d(A-z)}{d(A-x)} = \frac{k_2 + k_2'}{k_1 + k_1'} \cdot \frac{x - z}{A - x}, \tag{47}$$

oder wenn man $\frac{k_2 + k_2'}{k_1 + k_1'} = \alpha$ setzt:

$$\frac{d(A-z)}{d(A-x)} = \alpha \cdot \frac{x - z}{A - x}. \tag{47'}$$

Diese Gleichung ist mit der Gleichung (18′) vollkommen identisch. Deshalb können wir durch dieselben mathematischen Manipulationen, welche bei der Betrachtung der bimolekularen Reaktion auf den Seiten 137 und 138 angewendet wurden, zu der Gleichung:

$$z = A - \frac{\alpha}{\alpha - 1} \cdot p - \frac{1}{\alpha - 1} \cdot \gamma \cdot p^{\alpha} \tag{48}$$

kommen, die der Gleichung (26) auf der Seite 138 entspricht. Wenn wir nun für α, γ und p ihre Werte in die Gleichung (48) einsetzen, so bekommen wir:

$$\left.\begin{aligned} z = {} & \frac{k_2 + k_2'}{(k_2 + k_2') - (k_1 + k_1')} \cdot (A - x) \\ & + \frac{k_1 + k_1'}{(k_2 + k_2') - (k_1 + k_1')} \cdot A^{1 - \frac{k_2 + k_2'}{k_1 + k_1'}} \cdot (A - x)^{\frac{k_2 + k_2'}{k_1 + k_1'}}. \end{aligned}\right\} \tag{49}$$

Die Integration der Gleichung (42′) gibt uns:

$$x = A \, . \, (1 - e^{-(k_1 + k_1') \, . \, t}) \tag{50}$$

und:

$$A - x = A \, . \, e^{-(k_1 + k_1') \, . \, t}. \tag{51}$$

Durch Einsetzen des Werts für $(A - x)$ in die Gleichung (49) bekommen wir schliesslich:

$$\left.\begin{aligned} z = A & - \frac{k_2 + k_2'}{(k_2 + k_2') - (k_1 + k_1')} \cdot A \, . \, e^{-(k_1 + k_1') \, . \, t} \\ & + \frac{k_1 + k_1'}{(k_2 + k_2') - (k_1 + k_1')} \cdot A \, . \, e^{-(k_2 + k_2') \, . \, t}. \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

Das ist die allgemeinste Geschwindigkeitsgleichung für solche monomolekulare Prozesse, bei welchen zwei Stoffe RP_1P_2 und NM miteinander reagieren. Es existieren dabei folgende Reaktionsbedingungen: Zwei verschiedene Gruppen des ersten Stoffs RP_1P_2, P_1 und P_2, werden mit verschiedenen Geschwindigkeiten k_1 und k_1' zersetzt und liefern dann zwei verschiedene Zwischenprodukte RP_1M und RP_2M, die wiederum weiter unter Bildung des identischen Endprodukts RMM mit verschiedenen Geschwindigkeiten k_2 und k_2' zersetzt werden. Der zweite Stoff NM ist in einem so grossen Überschusse vorhanden, dass seine Konzentrationsänderung während des Vorgangs nicht merklich ist. In

allen für den monomolekularen Prozess hier angeführten Gleichungen bedeutet also x die Menge der zur Zeit t zersetzten Ursubstanz. C_1 und C_2 sind die zur Zeit t vorhandenen Konzentrationen der Zwischenprodukte RP_1M und RP_2M; A ist die Anfangskonzentration des Ausgangsstoffs, und z die zur Zeit t vorhandene Menge des Endprodukts RM_2. In unserer Gleichung (52) sind die Beziehungen zwischen z und t gegeben, indem t als Exponentialfunktion von z dargestellt ist.

In ihrer allgemeinsten Form hat die Gleichung (52) ein mehr theoretisches Interesse; praktisch kommen aber Bedingungen vor, die die Verhältnisse zwischen A, x, z und t sehr vereinfachen. Diese vereinfachenden Versuchsbedingungen sind dieselben, welche bei den bimolekularen Prozessen erwähnt wurden.

A. Es wird angenommen, dass die Gruppen P_1 und P_2 identisch sind, wodurch $k_1 = k_1'$ und $k_2 = k_2'$ gesetzt werden kann. Wenn wir die Summen $k_1 + k_1'$ und $k_2 + k_2'$ durch K_1 und K_2 bezeichnen, so bekommen wir folgende vereinfachte Gleichungen aus der Gleichung (42'):

$$\frac{dx}{dt} = K_1 . (A - x) \tag{53}$$

und daraus:

$$A - x = A . e^{-K_1 . t}, \tag{54}$$

$$x = A . (1 - e^{-K_1 . t}), \tag{55}$$

$$A + x = 2A - A . e^{-K_1 . t}, \tag{56}$$

und schliesslich nimmt die allgemeine Gleichung (52) folgende einfache Gestalt an:

$$z = A - \frac{K_2}{K_2 - K_1} \cdot A \cdot e^{-K_1 t} + \frac{K_1}{K_2 - K_1} \cdot A \cdot e^{-K_2 . t}. \tag{57}$$

Der Betrachtungsweise, welcher wir bei den bimolekularen Prozessen folgten, ganz entsprechend, nehmen wir auch hier als weitere Versuchsbedingung, die vielen untersuchten Vorgängen tatsächlich entspricht, an, dass $K_1 = 2K_2$ ist. Dann geht Gleichung (57) in:

$$z = A + A . e^{-2Kt} - 2A . e^{-K . t} \tag{58}$$

über.

Wir wissen aber schon, dass wir, sobald eine solche Annahme gemacht wird, imstande sind, in unserem experimentellen Falle aus der Menge des entwickelten Stickstoffs sowohl die Konzentrationsabnahme des Ausgangsmaterials RP_1P_2, d. h. x, als auch den Konzentrationszuwachs des Endprodukts RM_2, d. h. z, zu bestimmen. Damit wird auch die Summe $(x + z = Q)$ bestimmt. Durch Einsetzen des z-Werts aus der Gleichung (58) in die Gleichung $(x + z = Q)$ ergibt sich:

$$Q = (A + x) + A . e^{-2K . t} - 2A . e^{-K_1 t}. \tag{59}$$

Da nun aber aus Gleichung (56) folgt, dass:

$$A + x = 2A - A \, . \, e^{-K.t}$$

ist, so haben wir schliesslich:

$$Q = 2A \, . \, (1 - e^{-K.t}), \tag{60}$$

und daraus:
$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{2A}{2A - Q}, \tag{61}$$

was aber die Form einer gewöhnlichen monomolekularen Gleichung ist.

B. In ganz analoger Weise wie bei den bimolekularen Reaktionen stellen wir uns jetzt den Fall vor, dass $P_2 = 0$ ist, d. h. dass das zweite Zwischenprodukt im Laufe der Verseifung erst gebildet und dann gleichzeitig weiter zersetzt wird. Wie wir schon wissen, liegt ein solcher Fall bei der Verseifung der Nitrile vor. Hier müssen wir ganz allgemein $k_1 = n \, . \, k_2$ setzen. Experimentell kann sehr leicht der Fall vorkommen, dass n sehr gross wird, oder, mit andern Worten, dass k_1 verschwindend klein gegenüber k_2 ist, so dass es dem k_2 gegenüber vernachlässigt werden kann. In diesem Falle bekommen wir aus der Gleichung (57) durch Addition von x und durch das Einsetzen des Werts für $(A + x)$ aus Gleichung (56):

$$Q = 2A \, . \, (1 - e^{-K.t}), \tag{62}$$

oder integriert:
$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{2A}{2A - Q}, \tag{63}$$

d. h. die gewöhnliche Form der monomolekularen Geschwindigkeitsgleichung.

In den meisten praktischen Fällen bei den Untersuchungen der stufenweise verlaufenden Reaktionen kommen, wie schon oft erwähnt wurde, Bedingungen vor, bei welchen entweder $k_1 = n \, . \, k_2$ (wo n sehr gross ist), oder $k_1 = 2k_2$ ist. In dieser Weise bekommt man praktisch auch bei der Anwendung von gewöhnlichen Geschwindigkeitsgleichungen ziemlich gute Konstanten; das bedeutet aber in keinem Falle, dass $k_1 = k_2$ ist. Denn in einem solchen Falle müsste C_1, C_2 und z gleich Null sein, was chemisch unmöglich ist, d. h. es ist unmöglich, dass die Zersetzung auf einer der Zwischensubstanzen RMP_1 oder RMP_2 stehen bleibt. Wir dürfen eben nie vergessen, falls die Rechnungen mit den gewöhnlichen einstufigen Geschwindigkeitsgleichungen gute Konstanten ergeben, dass wir es möglicherweise auch mit einer stufenweise verlaufenden Reaktion erster Ordnung zu tun haben können, bei der entweder $k_1 = 2k_2$ oder k_1 verschwindend klein gegenüber k_2 ist. Nach dieser allgemeinen theoretischen Untersuchung wollen wir nun zu dem experimentellen Teile übergehen.

Experimenteller Teil.

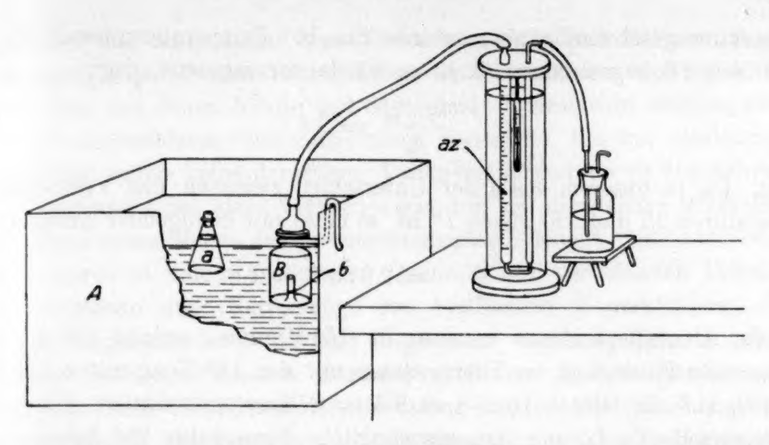
Bei allen Versuchen wurde die von W. Ostwald[1]) vorgeschlagene Methode angewendet. Bei seinen Untersuchungen über die Verseifungsgeschwindigkeit des Acetamids verfuhr W. Ostwald in der Weise, dass er die aus Acetamid entstandenen stickstoffhaltigen Produkte, also das essigsaure Ammonium oder das Ammoniumchlorid, durch Bromlauge zersetzte und das Quantum des so entstandenen Stickstoffs im Azotometer bestimmte. Dabei wurde die von Hüfner entdeckte Tatsache, dass Acetamid durch die Bromlauge nicht zersetzt wird, nochmals geprüft und bestätigt gefunden. Unsere Aufgabe war zuerst, die ganze Methode möglichst präzis und in unserem Falle besonders von der Temperatur unabhängig zu machen.

Die übliche azotometrische Methode besteht, wie bekannt, darin, dass man die zu untersuchende Substanz und die Bromlauge in einer mit dem Azotometer verbundenen Flasche in irgendwelcher Weise zusammenbringt, die Flasche tüchtig schüttelt und die Vergrösserung des Gasvolumens im Azotometer beobachtet. Dabei ist es nötig, den Barometerstand und die Temperatur des das Azotometer umgebenden Mediums (gewöhnlich Wasser) zu wissen und dann das Stickstoffquantum auf 0° und 760 mm Druck zu reduzieren. Bei den Vorübungen und der Prüfung der Methode stellte es sich aber heraus, dass die Konstanz der Temperatur des Gefässes, in dem die Mischung der zu untersuchenden Substanz und der Bromlauge sich befindet, eine sehr grosse Rolle spielt. Deshalb wurde die ganze Apparatur so modifiziert, dass das Zersetzungsgefäss immer in einem Thermostaten stand. Alle Verseifungen wurden bei den Temperaturen 25 oder 18° ausgeführt. Die Zersetzungsflasche des Azotometers befand sich stets in einem Thermostaten von der Temperatur 18°. Da nur ein Azotometer zur Verfügung stand, so mussten bei den Versuchen über die Verseifung bei 25° einige später zu besprechende Korrekturen eingeführt werden.

Die ganze Apparatur war folgende:

In einem grossen Thermostaten *A*, dessen Temperatur auf 18° gehalten wurde, hing ein Erlenmeyerkölbchen *a* mit der Lösung der zu untersuchenden Substanz. Die Zersetzungsflasche *B* befand sich während des Versuches ebenfalls in der Thermostatenflüssigkeit, so dass ihre Temperatur immer konstant blieb. Ein abgemessenes Quantum der Lösung der zu untersuchenden Substanz wurde aus dem Kölbchen *a* mittels einer Pipette herausgenommen und in das kleine, auf dem Boden der

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **27**, 1 ff. (1883).



Zersetzungsflasche aufgeschmolzene Gefäss *b* eingegossen. In der Zersetzungsflasche selbst befand sich eine für die Zersetzung genügende Menge von Bromlauge. Da man bei dieser Operation die Zersetzungsflasche *B* herausnehmen und mit der Hand berühren musste, so veränderte sich ihre Temperatur. Deshalb wurde, nachdem alles für die Zersetzung vorbereitet, und die Flasche wieder in den Thermostaten eingetaucht war, stets eine geraume Zeit gewartet, bis das Innere der Flasche die Temperatur der Umgebung, in diesem Falle die des Thermostaten, (also 18°) angenommen hatte. Aus mehrern Versuchen ergab sich, dass für den Fall, dass die zu verseifende Substanz sich auch bei 18° befand, acht bis zehn Minuten nötig und genügend waren, damit keine nachträglichen Volumveränderungen der Gassäule im Azotometer (*Az*) sich bemerkbar machten. Als Endpunkt der Verseifung wurde in diesem Falle die Zeit angenommen, bei welcher die Zersetzungsflasche aus dem Thermostaten herausgenommen und kräftig umgeschüttelt wurde.

Wenn aber die zu untersuchende Substanz bei der Temperatur 25° verseift wurde, waren einige Korrekturen nötig. Erstens waren in diesem Falle für den Temperaturausgleich zwischen dem Inhalte der Zersetzungsflasche und dem Thermostaten nicht zehn, sondern 15 Minuten erforderlich. Zweitens konnte in diesem Falle der Augenblick des Schüttelns der Zersetzungsflasche nicht als das Ende der Verseifung betrachtet werden, da die zu ersetzende Flüssigkeit die letzte Viertelstunde sich nicht mehr bei 25°, sondern nur bei 18° befand, wo die Verseifung langsamer vor sich geht, als bei 25°. Eine Korrektur der Zeit hierfür wurde in diesem Falle in der Weise vorgenommen, dass die Temperaturquotienten der Reaktionsgeschwindigkeiten herangezogen wurden. Als Mittelwert für eine ganze Reihe von Temperaturquotienten verschiedener

Reaktionsgeschwindigkeiten wurde für 10° Temperaturunterschied die Grösse 2·6 angenommen, d. h. es wurde vorausgesetzt, dass:

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2{\cdot}6 \qquad (1)$$

ist. Da in unserem Falle der Unterschied zwischen den Versuchstemperaturen 25 und 18° gleich 7° ist, so muss mit genügender Annäherung

$$\frac{k_{t+7}}{k_t} = 2{\cdot}6 \, . \, 0{\cdot}7 = 1{\cdot}8 \qquad (2)$$

sein. Dementsprechend wurden die 15 Minuten, welche die zu zersetzende Flüssigkeit im Thermostaten mit der 18° Temperatur sich befand, auf die Grösse 15 : 1·8 = 8·3 = 8 Minuten reduziert. Hätte die zu verseifende Lösung ihre ursprüngliche Temperatur 25° behalten, so hätte sich also nach 8 Minuten ebensoviel Substanz zersetzt, wie bei 18° nach 15 Minuten. Es mussten also bei jedem Versuche von der im Augenblicke des Schüttelns beobachteten Zeit 7 Minuten abgezogen werden. Eine solche Korrektur war selbstverständlich vorgreifend und insofern unexakt, als sie einen bestimmten Wert für den Temperaturquotienten annahm, während diese Werte für jede Substanz und jede Reaktion etwas verschieden sind und um den Wert 2·6 schwanken. Dass aber diese Korrektur richtig und genügend war, ergab sich später aus der guten Konstanz der Geschwindigkeitskonstanten, die bei den Verseifungsversuchen erhalten wurden.

Weiter ergab sich, dass die Zersetzung durch Bromlauge mit einer Temperaturerhöhung verbunden ist, so dass die Ablesung des Gasvolumens im Azotometer sofort nach dem Schütteln zu falschen Resultaten führt. Aus einer Reihe von Beobachtungen wurde die Zeit von 15 Minuten als nötig und auch genügend festgestellt, damit die Gassäule im Azotometer eine konstante Höhe annimmt. Bei einem noch längern Abwarten mit dem Ablesen konnte öfters eine neue Vergrösserung des Gasvolumens im Azotometer beobachtet werden. Diese Volumvergrösserung ist der langsam weiter verseifenden Wirkung der Bromlauge zuzuschreiben. Ausserdem wurde konstatiert, dass das Schütteln der Bromlauge mit der reinen Säure, die zur Verseifung der vorliegenden Substanz dienen sollte, immer zu einer wenn auch sehr kleinen, doch merklichen Vergrösserung des Gasvolumens im Azotometer führte. Diese Volumvergrösserung war der Stärke der Säure porportional und für eine bestimmte Stärke konstant. Bei unsern Versuchen nahmen wir immer 10 ccm der Lösung der zu untersuchenden Substanz und wandten die zur Verseifung dienende Salzsäure nur in zwei Konzentrationen, 1-norm. und 0·5-norm. an. Als

Mittelwert aus einer Reihe von Versuchen ergab sich 0·30 eventuell 0·15 ccm für je 10 ccm Säure. Diese Grössen wurden also bei allen Versuchen, bei denen Nitrile und Säureamide hydrolysiert wurden, stets von dem beobachteten Stickstoffvolumen abgezogen. Bei der alkalischen Verseifung waren keine derartigen Volumveränderungen zu beobachten.

Der Gang eines jeden Versuches war nun im allgemeinen folgender: eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz, Säureamid oder Nitril, wurde in einem bestimmten Quantum der verseifenden Flüssigkeit, Salzsäure oder Natronlauge von bestimmter Konzentration, die bis zur Temperatur der Verseifung vorgewärmt war, aufgelöst und sofort in einem gut verschlossenen Erlenmeyerkölbchen in den Thermostaten eingesetzt. Nach bestimmten Zeitintervallen, die, je nachdem ob die Verseifung schnell oder langsam vor sich ging, kürzer oder länger waren, wurden 10 ccm der Lösung der in der Verseifung begriffenen Substanz in die Zersetzungsflasche, in welcher sich schon eine genügende Menge Bromlauge befand, hineingebracht. Dann wurde 10, bzw. 15 Minuten gewartet, und die Zersetzungsflasche des Azotometers kräftig geschüttelt. Nach einer Viertelstunde wurde die Volumvergrösserung im Azotometer beobachtet. Je nachdem, ob die betreffende Verseifung bei 18 oder 25°, oder ob sie sauer oder alkalisch ausgeführt worden war, wurden dann die erforderlichen obenerwähnten Korrekturen angebracht.

Der erste Teil der experimentellen Untersuchung beschäftigt sich mit den einfachen Amiden der organischen Säuren der aliphatischen Reihe. Es wurden im ganzen sechs Amide untersucht: Acetamid, Propionamid, Butyramid, Isobutyramid, Valeramid und Capronamid.

Das Acetamid ist bereits von W. Ostwald[1]) in seinen Arbeiten über die Stärke der Säuren eingehend untersucht worden. Allerdings hat er nur die saure Hydrolyse in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Mit derselben analytischen Methode, nämlich Bestimmung der bei der Hydrolyse entstandenen NH_4-Salzes, haben später S. F. Acree und S. Nirdlinger[2]) gearbeitet, wobei sie die bisher durch Versuche nur wenig oder garnicht gestützte Annahme machten, dass sich zwischen dem Amid und dem katalysierenden H-Ion eine Additionsverbindung bildet. Andere Amide, nämlich das Form-, Acet,- Propionssäure-, Buttersäure-, Isobuttersäure-, Valeriansäureamid, hat dann J. C. Crocker[3]) untersucht. Er be-

---

[1]) Journ. prakt. Chemie (2) **27**, 1 (1883).

[2]) Jahrb. der Elektrochemie **14**, 204 (1907).

[3]) Jahrb. der Elektrochemie **14**, 186 (1907). Über die Genauigkeit der Crockerschen und Acree-Nirdlingerschen Konstanten vergl. Sulo Kilpi, Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 179 (1912).

stimmte die Geschwindigkeit sowohl der sauren als auch der alkalischen Hydrolyse dieser Amide durch Messung der Änderung der Leitfähigkeit der reagierenden Lösungen. Da er aber durchweg bei höhern Temperaturen, bei 63·2°, arbeitete, so haben wir die Verseifung dieser Amide mit einmal bei den von uns angewendeten tiefern Temperaturen und die Bestimmungen der Hydrolysengeschwindigkeit nach der in diesem Falle zuverlässigern Ostwaldschen azotometrischen Methode durchgeführt.

Die Präparate wurden von Kahlbaum bezogen. Alle sechs Substanzen wurden auf ihre Schmelzpunkte geprüft und haben sich als genügend rein erwiesen. Nur beim Acetamid schien die Schmelztemperatur nicht ganz konstant zu sein; deshalb wurde das Präparat aus Alkohol und Äther ($^2/_3 + ^1/_3$) umkristallisiert. Wie gesagt, wurde die Verseifung in sauren und alkalischen Lösungen ausgeführt, und zwar in drei verschiedenen Konzentrationen: zwei Proben wurden verseift in einer annähernd 1-norm. Säure-, bzw. Alkalilösung, bei den Temperaturen 18 und 25°, die dritte Probe bei 25° in einer annähernd 0,5-norm. Lösung von Säure oder Alkali. In dieser Weise wurden mit jedem einzelnen Amid sechs Versuche gemacht: drei in einer sauren, drei in alkalischer Lösung. Da alle Versuche nach einer und derselben Methode ausgeführt wurden, so wird es genügen, zur Illustration des ganzen experimentellen Verfahrens irgend einen Versuch eingehend zu beschreiben. Als Beispiel sei die Methode der Verseifung des Acetamids bei 18° in einer etwa 1-norm. Alkalilösung geschildert.

Darstellung der Bromlauge: 160 g Natron wurden in 2000 ccm Wasser gelöst; der Kolben mit dieser Lösung wurde in Eiswasser gestellt, abgekühlt und die Lösung allmählich mit 40 ccm Brom versetzt. Während das Brom aus dem Scheidetrichter in die Flüssigkeit tropfte, wurde der Kolben immerfort kräftig geschüttelt. Die in dieser Weise bereitete Bromlauge wurde stets in einem Eisschranke und in einer dunklen Flasche aufbewahrt. Nur vor dem Versuche wurden kleine Mengen der Lösung herausgenommen und, wiederum in einer dunklen Flasche, in den Thermostaten gebracht und dort auf 18° vorgewärmt.

Die Reaktion der Verseifung ist in diesem Falle folgende:

$$CH_3CONH_2 + KOH \xrightarrow{k_1} CH_3OOK + NH_3. \quad (3)$$

Im Azotometer wurde nun der Ammoniakstickstoff bestimmt. Die Reaktion selbst ist bimolekular und die Geschwindigkeitskonstante k muss nach der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{A-B} \ln \frac{B(A-x)}{A(B-x)} = \frac{1}{t} \cdot \frac{2{\cdot}3026}{A-B} \cdot \log \frac{B(A-x)}{A(B-x)} \quad (4)$$

berechnet werden. In dieser Gleichung bedeutet t die Zeit, die vom Anfang des Versuchs bis zur Ausführung der Stickstoffbestimmung verflossen ist; A ist die Anfangskonzentration (in allen Versuchen immer in Normalitäten angegeben) des Amids; B die Anfangskonzentration des Alkalis und x die zur Zeit t zersetzte Menge des Amids, wiederum in Normalitäten ausgedrückt.

Es wurde eine ungefähr 1-norm. Lösung von Natron gemacht und ihre Normalität durch Titration genau bestimmt. Sie war 0·9448-norm., d. h. es war $B = 0{\cdot}9448$. In 200 ccm dieser Lösung, die auf 18° vorgewärmt waren, wurden 1·8029 g Acetamid aufgelöst, woraus sich die Anfangskonzentration berechnen lässt. Das Molekulargewicht des Acetamids ist 59·1, die Normalität gelösten Stoffs ist also gleich:

$$A = (1{\cdot}8029\,.\,5):59{\cdot}1 = 0{\cdot}15253\,. \qquad (5)$$

Nachdem die Substanz aufgelöst worden war, was fast augenblicklich geschah, wurde die Lösung in ein Erlenmeyerkölbchen hineingegossen, mit einem paraffinierten Kork gut geschlossen und in den Thermostaten hineingebracht. Der Beginn der Verseifung, $t = 0$, wurde von dem Augenblicke des Eintauchens des Kölbchens in den Thermostaten an gemessen.

Der Versuch wurde am 6. Dezember 1911 ausgeführt; das Kölbchen wurde 12 Uhr 30 Min. nachmittags in den Thermostaten eingetaucht. Die erste schon beschriebene Messung des abgespaltenen Stickstoffs wurde um 5 Uhr 10 Min. nachmittags ausgeführt, so dass t gleich 4·67 Stunden war. Eine Viertelstunde vor der Messung wurden 10 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit mit einer Pipette herausgenommen und in die Zersetzungsflasche des Azotometers hineingegeben. Der Stand des Meniskus vor dem Schütteln der Zersetzungsflasche war 4·35 ccm; sofort nach dem Schütteln sank er auf 14·6 ccm; dann stieg er wieder allmählich an, um nach einer Viertelstunde einen konstanten Wert zu erreichen; dieses Sinken und Wiedersteigen kann man aus folgender Tabelle ersehen:

Die Zeit nach dem Schütteln in Minuten	Die Gasvolumvergrösserung
0	10·25
2	9·80
5	9·10
7	7·70
9	6·85
11	5·10
13	5·12
15	5·10

Die Messung des abgespaltenen Stickstoffs wurde bei der Temperatur 17·6° und dem Barometerstand 761 mm gemacht. Zur Berechnung von x diente die bekannte Formel:

$$x = \left\{ n \,.\, 100 \,.\, a \frac{M_s}{M_{az}} \right\} : M_s = n \cdot \frac{100 \,.\, a}{M_{az}}, \tag{6}$$

wo n die Zahl der ccm, a das Gewicht des Stickstoffs, welcher sich aus 10 ccm der betreffenden Flüssigkeit entwickelt hat (um dieses Gewicht auf 1 Liter Flüssigkeit umzurechnen, muss man a mit 100 multiplizieren), M_s das Molekulargewicht der Substanz, M_{az} das des Stickstoffs ist. 1 ccm Stickstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 0·0012505 g. Die Messung wurde aber bei 17·6° und 761 mm Druck ausgeführt. Die Druckkorrekturen für Feuchtigkeit und Barometerablesung bei der betreffenden Temperatur sind 14·6 und 2·4; also ist a das Gewicht des Stickstoffs bei 17·6° und (761 — 14·6 — 2·4) = 744 mm Druck.

Wenn wir in Gleichung (4) die entsprechenden Werte einsetzen, so bekommen wir:

$$B - A = -0{\cdot}79227\,;\; A - x = 0{\cdot}11067\,;\; B - x = 0{\cdot}90294\,; \tag{7}$$

$$k = \frac{1}{4{\cdot}67} \cdot \frac{2{\cdot}3026}{0{\cdot}79227} \cdot \log \left\{ \frac{0{\cdot}9448}{0{\cdot}15253} \cdot \frac{0{\cdot}11067}{0{\cdot}9029} \right\} = 0{\cdot}07448. \tag{8}$$

Bei derselben Verseifung wurden die Stickstoffmengen in folgenden Zeitintervallen gemessen: 1·33, 6·00, 21·92, 26·75 und 43·5 Stunden. Die dabei berechneten Konstanten zeigen vollkommen genügend gute Konstanz. Denn es wurden folgende k-Werte gefunden:

Stunden	k-Werte
1·33	0·0739
4·67	0·0745
6·00	0·0748
21·92	0·0731
26·75	0·0734
43·50	0·0736
Mittel	0·0739

Alle andern Versuche mit einfachen Amiden wurden in ganz analoger Weise ausgeführt. Eine gute Übersicht gibt uns folgende tabellarische Zusammenstellung aller dieser Experimente.

Dabei sind alle sauren und alle alkalischen Verseifungen zusammengestellt. Das Isobutyramid ist besonders für sich aufgeführt, da es eigentlich nicht in die systematische Untersuchung aller Amide nach

der Zahl der Kohlenstoffatome hineingehört. Aus diesem Grunde wurde die Verseifung bei 25° nur mit einer Konzentration der Säure, bzw. des Alkalis ausgeführt. Es interessierte uns dabei hauptsächlich nur die Frage, ob die Isostellung einen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante ausübt.

In den meisten Tabellen sind ausführliche Angaben aller experimentellen Ergebnisse gemacht. In der zweiten Kolumne sind die Stunden und Minuten angegeben, zu welchen die Messungen gemacht wurden. Zur Erleichterung der Übersicht sind in der ersten Kolumne auch die Tage angegeben. Die vierte und fünfte mit t, bzw. p bezeichnete Kolumne gibt die Temperatur und den Druck an, bei welchem die azotometrischen Beobachtungen ausgeführt wurden. N ccm bedeutet die Zahl der Kubikzentimeter des entwickelten Stickstoffs; x ist die Konzentrationsabnahme der zu untersuchenden Substanz, und k die aus den experimentellen Ergebnissen berechnete Geschwindigkeitskonstante. Alle Konstanten sind nach der bimolekularen Geschwindigkeitsgleichung berechnet. In einigen besondern Fällen aber sind auch die mit der monomolekularen Gleichung berechneten Konstanten angeführt. Diese sind durch k_m gekennzeichnet.

Nach den Verseifungstabellen folgen noch einige Vergleichstabellen. Aus ihnen kann man ersehen, wie erstens die Geschwindigkeitskonstanten sich mit der Zahl der Kohlenstoffatome ändern, zweitens, welche Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der sauren und der alkalischen Verseifung existieren, und drittens, wie sich die Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen zueinander verhalten. Es sind auch einige andere Beziehungen aus den Tabellen zu ersehen; jedoch sollen sie erst weiter unten erörtert werden.

Tabelle 1.

Acetamid + Säure; 4·508 g in 500 ccm HCl; $A = 0{\cdot}15255$; $B = 1{\cdot}0$; $t = 18°$.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k	k reduz.
1.	Anf. 4·15							
2.	9·45	17·5	17·0°	756·6	4·02	0·003005	0·0126	0·0120
	2·45	22·5	18·0	756·0	4·82	0·03590	0·0122	0·0121
3.	10·00	41·75	14·6	757	7·31	0·05830	0·0119	0·0142
4.	11·45	67·5	16·0	756·5	9·82	0·08130	0·0119	0·0113
5.	10·35	90·33	15·2	756·5	12·20	0·09831	0·0122	0·0130
7.	11·15	163·0	16·9	754	16·0	0·12850	0·0125	0·0113
						Mittel	0·0122	

Tabelle 2a.

Acetamid + Säure; 4·5430 g in 200 ccm HCl; A = 0·15373; B = 1·0; t = 25°.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 9·0						
	12·30	3·5	16°	756	1·76	0·01190	0·02315
2.	1·15	28·25	15	757	7·48	0·05933	0·02226
	3·30	30·5	16·5	757	9·35	0·07466	0·02275
3.	6·05	57·08	17·5	756	13·55	0·10833	0·02288
4.	8·15	71·25	15·5	755	14·81	0·11966	0·02286
5.	8·50	98·83	15·0	755	16·96	0·13320	0·02305
						Mittel	0·02282

Tabelle 2b.

Acetamid + Säure; 5·2003 g in 500 ccm HCl; A = 0·17615; B = 0·5; t = 25°.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k	k reduz.
1.	Anf. 9·0							
	5·25	8·42	17°	757	1·00	0·00698	0·00987	0·0226
2.	1·25	28·92	17·7	756	2·90	0·02310	0·00996	0·0228
3.	13·55	51·92	15·5	756	4·90	0·03921	0·01013	0·0232
4.	2·50	125·83	15·8	755	9·55	0·07811	0·01022	0·0234
8.	6·20	178·33	17	755	10·95	0·08932	0·00974	0·0223
13.	4·20	295·33	16·1	754	15·66	0·027443	0·01035	0·0237
						Mittel	0·010043	0·0230

Tabelle 3.

Propionamid + Säure; 2·1949 g in 200 ccm HCl, A = 0·15012; B = 1·0; t = 18°.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 10·05						
	11·45	1·67	16·2°	752	0·80	0·00409	0·0166
	2·05	4·00	18	752	1·44	0·00926	0·0161
	6·00	6·92	19	752	2·25	0·01576	0·0162
2.	9·20	23·25	16·8	751	6·20	0·04787	0·0170
	1·35	27·50	17·5	751	6·95	0·05320	0·0165
3.	9·45	47·67	17·5	752	10·50	0·08296	0·0170
						Mittel	0·01655

Tabelle 4a.

Propionamid + Säure; 2·2078 g in 200 ccm HCl; A = 0·15346; B = 1·0; t = 25°.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 3·15						
	3·50	0·58	18·5°	752	0·60	0·00024	0·0292
	4·30	1·33	19	752	1·01	0·00566	0·0303
2.	9·40	19·42	16·6	750·8	8·35	0·06558	0·0298
	1·20	23·08	17·5	751	9·40	0·07382	0·0296
	3·05	24·83	18	751	9·95	0·07846	0·0302
3.	8·30	42·25	16·5	752	13·4	0·10006	0·0303
						Mittel	0·0299

Tabelle 4b.

Propionamid + Säure; 2·1952 g in 200 ccm HCl; A = 0·14673; B = 0·5; t = 25°.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k	k reduz.
1.	Anf. 1·0							
	5·25	4·42	18·6°	752	0·66	0·00485	0·01565	0·0299
2.	10·00	21·00	17·5	750·8	2·57	0·02035	0·01560	0·0298
3.	6·40	53·67	16·7	750·8	5·55	0·04406	0·01518	0·0290
4.	3·00	74·00	17·5	752	7·67	0·06110	0·01570	0·0300
5.	11·15	94·25	18	751	8·98	0·07150	0·01545	0·0295
6·	8·45	115·75	18·5	752	10·22	0·08125	0·01539	0·0294
						Mittel	0·01555	0·02945

Tabelle 5.

Butyramid + Säure; 2·6110 g in 200 ccm HCl; A = 0·14987; B = 1·0; t = 18°.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 8·10						
	8·17	0·13	15·3°	754	0·36	0·00041	0·00716
	12·40	4·50	18	754	0·90	0·00489	0·00743
2.	9·00	24·83	18	764·5	3·35	0·02484	0·00755
	3·05	30·92	19·2	764·5	4·11	0·03077	0·00746
3.	6·20	58·16	17·2	753	6·60	0·05186	0·00740
5.	11·10	123·00	17·0	754	10·97	0·08729	0·00741
						Mittel	0·00740

Tabelle 6a.

Butyramid + Säure; 2,6110 g in 200 ccm HCl; A = 0·14987; B = 1·0; t = 25°.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 9·00						
	11·15	2·28	15·0°	753·4	0·90	0·00485	0·0147
	5·55	8·92	17	754·4	2·55	0·00881	0·0149
2.	9·10	24·16	17·8	764·5	5·8	0·04380	0·0147
	12·15	27·25	18	764·5	6·65	0·05171	0·0146
3·	3·45	54·75	17·5	753	10·30	0·08150	0·0150
4.	10·35	73·58	18	752	12·30	0·09691	0·0149
						Mittel	0·0148

Tabelle 6b.

Butyramid + Säure; 2·6103 g in 200 ccm HCl; A = 0·14987; B = 0·5; t = 25°.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k	k reduz.
1.	Anf. 5·0							
2.	12·25	19·42	18·0°	754	1·40	0·01018	0·00735	0·0150
4.	8·00	13·0	18·0	764·5	3·80	0·02972	0·00726	0·0148
5.	7·05	98·08	19·3	764·5	5·53	0·04352	0·00736	0·0150
8.	10·00	161·0	17·5	753	7·99	0·06287	0·00726	0·0148
10.	8·30	207·5	17·7	755	9·35	0·07510	0·00733	0·01495
						Mittel	0·007257	0·01495

Tabelle 7.

Valeramid + Säure; 3·01015 g in 200 ccm *HCl*; A = 0·14873; B = 1·0; t = 18°.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 11·30						
	5·05	5·58	18·5°	732	0·44	0·00118	0·001428
2.	10·15	22·75	15	732	0·83	0·00427	0·001411
	6·15	30·75	17·2	732	1·05	0·00604	0·001448
4.	12·35	73·25	15	749·4	2·10	0·01463	0·001434
5.	6·10	102·7	16·6	753	2·75	0·02005	0·001426
6.	5·05	125·58	15·6	750	3·25	0·02404	0·001417
						Mittel	0·001427

Tabelle 8a.

Valeramid + Säure; 3·01015 g in 200 ccm *HCl*; A = 0·14873; B = 1·0; t = 25°.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 12·30						
2.	10·00	21·50	16°	732	1·50	0·00957	0·00311
	4·00	27·50	18	732	1·85	0·01224	0·00317
3.	8·25	43·92	16·5	740	2·75	0·02215	0·00313
4.	6·15	77·75	15·3	749·4	4·20	0·03186	0·00315
5.	10·50	94·33	17	753	5·20	0·04002	0·00314
6.	11·20	118·92	16·4	750	6·00	0·04656	0·00315
						Mittel	0·00314

Tabelle 8b.

Valeramid + Säure; 3·8476 g in 200 ccm *HCl*; A = 0·1901; B = 0·5; t = 25°.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k	k reduz.
1.	Anf. 7·30							
3.	2·40	42·67	17·3°	732	0·92	0·00610	0·00154	0·00307
4.	9·10	62·16	17·3	732	1·04	0·00705	0·00154	0·00308
5.	1·10	90·16	16·9	740	1·72	0·01280	0·00157	0·00330
7.	4·20	141·33	15·5	748·3	2·50	0·01924	0·00154	0·00308
8.	8·10	157·67	17	753	2·85	0·02210	0·00160	0·00321
9.	8·00	180·5	17	753	3·85	0·03075	0.00155	0·00311
						Mittel	0·00157	0·00314

Tabelle 9.

Capronamid + Säure; 1·3006 g in 200 ccm *HCl*; A = 0·09985; B = 1·0; t = 18°.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 4·0						
	6·20	2·33	19·5°	748·83	0·59	0·00233	0·01077
2.	1·15	21·25	16	753	2·60	0·01888	0·00097
	5·55	15·92	18·5	753	3·10	0·02233	0·00989
3.	8·36	40·58	15·6	750	4·35	0·03307	0·01011
5.	5·25	97·42	15·5	761	7·56	0·06027	0·00985
7.	12·50	140·83	17	757	9·25	0·07349	0·00991
						Mittel	0·01008

Tabelle 10a.

Capronamid + Säure; 2·3006 g in 200 ccm HCl: $A = 0{\cdot}09985$; $B = 1{\cdot}0$; $t = 25°$.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 12·0						
	1·40	1·67	18°	749	0·65	0·00281	0·01718
2.	8·20	20·42	17·2	753	3·73	0·02930	0·01735
	2·50	26·83	18·4	753	4·65	0·03528	0·01700
	6·40	30·67	16	750	6·80	0·05092	0·01723
3.	5·30	77·50	17·7	756	9·15	0·07230	0·01736
5.	4·00	124·00	17	757	10·77	0·08600	0·01694
						Mittel	0·01734

Tabelle 10b.

Capronamid + Säure; 2·3013 g in 200 ccm HCl; $A = 0{\cdot}09989$; $B = 0{\cdot}5$, $t = 25°$.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k	k reduz.
1.	Anf. 5·0							
2.	11·35	18·58	17·5°	753	0·41	0·00609	0·00682	0·01745
4.	10·55	65·92	16·9	754	2·53	0·01950	0·00675	0·01728
6.	2·30	117·5	17·6	756	4·15	0·03271	0·00686	0·01756
8.	7·50	110·83	16·8	756·5	4·76	0·03820	0·00674	0·01726
10.	8·05	207·08	12·5	760·5	5·82	0·04770	0·00662	0·01694
						Mittel	0·00663	0·01741

In ganz analoger Weise wurde die alkalische Verseifung der Amide ausgeführt; das allgemeine Schema der bei dieser Verseifung verlaufenden Reaktion ist, wie schon erwähnt wurde, folgendes:

$$R.CONH_2 + KOH = RCOOK + NH_3.$$

Der Prozess muss auch hier bimolekular sein, da der zweite Stoff NM, in unserem Falle KOH in einer Konzentration angewendet wurde, die nicht viel grösser als die des Amids war.

Tabelle 11.

Acetamid + Alkali; 1·8029 g in 200 ccm KOH; $A = 0{\cdot}15253$; $B = 0{\cdot}9448$; $t = 18°$.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k_b	k_m
1.	Anf. 12·30							
	1·50	1·33	16°	761	1·62	0·01343	0·0739	0·0699
	5·10	4·67	17·6	761	5·10	0·04197	0·0745	0·0696
	6·30	6·00	18·6	761	6·30	0·05160	0·0748	0·0683
2.	9·25	21·92	16·4	759	13·9	0·11486	0·0730	0·0679
	3·15	26·75	19	759	15·0	0·02531	0·0734	0·0661
3.	8·10	43·50	17·5	756	17·4	0·14230	0·0736	0·0620
						Mittel	0·0739	

Tabelle 12a.

Acetamid + Alkali; 1·8029 g in 200 ccm *KOH*; $A = 0·15253$; $B = 0·9448$; $t = 25°$.

Tage	Stunden	Zeit	*t*	*p*	*N* ccm	*x*	*k*
1.	Anf. 11·45						
	12·35	0·83	15·8°	761	1·85	0·01536	0·1315
	1·55	2·16	16·9	761	4·35	0·03614	0·1352
	5 55	5·16	17·7	761	8·45	0·06941	0·1301
	6·155	6·50	19	761	10·3	0·08419	0·1372
2.	8·40	20·92	16	759	16·8	0·13900	0·1365
	10·45	23·00	18·2	759	17·2	0·14220	0·1350
						Mittel	0·1342

Tabelle 12b.

Acetamid + Alkali; 1·8035 g in 200 ccm *KOH*; $A = 0·15258$; $B = 0·5748$; $t = 25°$.

Tage	Stunden	Zeit	*t*	*p*	*N* ccm	*x*	*k*	*k* reduz.
1.	Anf. 8·0							
	10·00	1·33	16·2°	761	1·70	0·01409	0·0780	0·1287
	3·00	4·25	17·7	761	5·00	0·04107	0·0807	0·1332
	5·35	6·83	19·40	761	7·15	0·05829	0·0783	0·1292
2.	7·05	21·83	16·6	759	14·0	0·11582	0·0788	0·1300
3.	10·50	30·83	19	759	15·62	0·12751	0·0788	0·1300
4.	5·20	48·08	18·2	756	17·50	0·14570	0·0781	0·1289
						Mittel	0·0788	0·1300

Tabelle 13.

Propionamid + Alkali; 2·1955 g in 200 ccm *KOH*; $A = 0·15017$; $B = 0·9448$; $t = 18°$.

Tage	Stunden	Zeit	*t*	*p*	*N* ccm	*x*	*k*
1.	Anf. 11·00						
	12·15	1·25	16·7°	750	1·55	0·01256	0·0745
	1·45	2·75	18	750	3·85	0·02618	0·0748
	5·00	6·00	19·2	750	6·30	0·05047	0·0743
	5·55	6·92	20	750	7·05	0·05627	0·0742
2.	11·20	24·33	17	754	14·56	0·11910	0·0745
3.	3·40	52·67	17·2	753	17·7	0·14450	0·0744
						Mittel	0·0744

Tabelle 14a.

Propionamid + Alkali; 2·1955 g in 200 ccm *KOH*; $A = 0·15017$; $B = 0·9448$; $t = 25°$.

Tage	Stunden	Zeit	*t*	*p*	*N* ccm	*x*	*k*
1.	Anf. 11·35						
	12·30	0·92	16·2°	750	2·0	0·01625	0·1357
	1·50	2·25	18	750	4·55	0·03666	0·1342
	4·55	5·33	19·0	750	9·0	0·07216	0·1375
	6·15	6·67	20·0	750	10·06	0·08458	0·1372
2.	8·55	21·33	17·3	754	17·0	0·13890	0·1369
						Mittel	0·1353

Tabelle 14b.

Propionamid + Alkali; 2·1955 g in 200 ccm KOH; $A = 0·15017$; $B = 0·5748$; $t = 25°$.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k	k reduz.
1.	Anf. 1·0							
	4·10	3·16	17·0°	750	1·75	0·01413	0·0704	0·1331
	6·20	5·33	18·2	750	3·30	0·02656	0·0731	0·1382
2.	9·20	20·16	20·0	750	10·10	0·08060	0·0723	0·1367
3.	2·35	49·58	17·2	754	13·85	0·12450	0·0723	0·1366
5.	8·30	48·42	16·8	759	17·65	0·14589	0·0721	0·1363
						Mittel	0·0720	0·1364

Tabelle 15.

Butyramid + Alkali; 2·6111 g in 200 ccm KOH; $A = 0·1499$; $B = 0·9448$, $t = 18°$.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 9·00						
	10·00	1·00	16·4°	753	0·45	0·00368	0·02633
	12·35	3·58	17·5	753	1·55	0·01263	0·02555
	6·20	9·16	19·1	753	3·00	0·02426	0·02515
2.	1·15	28·25	16·6	753·5	8·80	0·07247	0·02589
3.	9·15	48·25	16·7	759	12·08	0·09990	0·02572
	2·30	53·50	18·8	759	13·00	0·10531	0·02572
						Mittel	0·02572

Tabelle 16a.

Butyramid + Alkali; 2·6111 g in 200 ccm KOH; $A = 0·1499$; $B = 0·9448$; $t = 25°$.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 8·00						
	8·55	0·92	16·4°	753	0·80	0·00655	0·05157
	10·55	2·92	17·4	753	2·40	0·01957	0·05126
	11·15	3·25	18·2	753	3·60	0·02584	0·05197
	2·05	6·08	19	753	4·71	0·03787	0·05179
	3·40	7·67	19·7	753	5·70	0·04598	0·05178
2.	9·30	25·5	16·6	753	12·60	0·10315	0·05172
						Mittel	0·05168

Tabelle 16b.

Butyramid + Alkali; 2·6115 g in 200 ccm KOH; $A = 0·149{,}91$; $B = 0·5748$; $t = 25°$.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k	k reduz.
1.	Anf. 9·0							
	11·10	2·16	16·7°	753	0·71	0·00573	0·03091	0·05101
	2·30	5·5	17·8	753	1·70	0·01382	0·03103	0·0512
	7·35	10·58	19·3	758	3·05	0·02522	0·03107	0·05127
2.	8·15	23·25	20	753	6·11	0·04921	0·03121	0·05149
3.	9·35	48·58	16·6	753·5	10·06	0·08235	0·03114	0·05138
5.	1·25	76·42	17·1	754	12·90	0·10551	0·03122	0·0515
						Mittel	0·03109	0·05130

Tabelle 17.

Valeramid + Alkali; 3·0206 g in 200 ccm KOH; $A = 0·149\,24$; $B = 0·9435$, $t = 18^\circ$.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 2·0						
	6·30	4·50	16·4°	757	0·32	0·00264	0·004213
2.	5·40	27·67	16·6	754	1·90	0·01556	0·004253
3.	8·20	42·33	17·9	755	2·75	0·02256	0·004191
	1·15	47·25	16·7	755	3·08	0·02512	0·004155
4.	4·05	74·08	16·7	759	4·55	0·03725	0·004167
6.	9·00	115·0	17	761	6·95	0·05734	0·004205
						Mittel	0·004197

Tabelle 18a.

Valeramid + Alkali; 3·0206 g in 200 ccm KOH; $A = 0·14924$; $B = 0·9435$; $t = 25^\circ$.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 10·0						
	12·05	2·08	16·8°	753·5	0·30	0·00255	0·008446
	1·30	3·50	17·7	753·5	0·50	0·00407	0·008386
2.	11·00	25·00	17·5	753	3·25	0·02652	0·008416
3.	9·30	47·50	16·8	754	5·55	0·04544	0·008315
5.	9·25	95·42	17·2	755	9·35	0·07653	0·008389
7.	9·30	143·5	17	759	11·85	0·09789	0·008400
						Mittel	0·008348

Tabelle 18b.

Valeramid + Alkali; 3·0206 g in 200 ccm KOH; $A = 0·149\,23$; $B = 0·573$; $t = 25^\circ$.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k	k reduz.
1.	Anf. 10·0							
	2·40	4·67	17·8°	753	0·25	0·00203	0·00505	0·00833
	6·40	8·67	20·6	753	0·45	0·00141	0·00509	0·00840
2.	3·40	31·67	17·5	754	1·60	0·01306	0·00512	0·00844
5.	2·05	100·08	19·2	756	4·00	0·02850	0·00507	0·00837
8.	8·00	165·82	18	755	5·13	0·04372	0·00504	0·00832
						Mittel	0·00506	0·00837

Tabelle 19.

Capronamid + Alkali; 2·3007 g in 200 ccm KOH; $A = 0·099\,86$; $B = 0·9435$; $t = 18^\circ$.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 12·0						
	2·00	2·00	18·5°	754	0·55	0·00453	0·02469
	3·00	3·00	18	754	0·91	0·00741	0·02421
2.	2·05	26·08	17·6	749	5·45	0·04419	0·02430
	6·05	28·08	17·7	749	5·75	0·04659	0·02443
3.	8·10	44·16	16·2	745	7·71	0·06230	0·02442
	3·15	51·25	15·6	745	8·35	0·06759	0·02440
						Mittel	0·02441

Tabelle 20.

Capronamid + Alkali; 2·3007 g in 200 ccm *KOH*; $A = 0·09986$; $B = 0·9435$; $t = 25°$.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
	Anf. 1·10						
1.	2·15	1·08	17°	754	0·55	0·00444	0·04447
	4·45	3·75	18·5	754	1·75	0·01421	0·04367
2.	8·00	18·83	17	754	6·53	0·05342	0·04453
	7·00	29·83	17·9	755	8·55	0·06933	0·04406
3.	6·25	53·25	18·7	757	10·70	0·08730	0·04409
						Mittel	0·04416

Tabelle 20b.

Capronamid + Alkali; 2·3007 g in 200 ccm *KOH*; $A = 0·09986$; $B = 0·573$; $t = 25°$.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k	k reduz.
	Anf. 9·0							
1.	11·45	2·75	16·0°	754	0·50	0·00411	0·02669	0·04403
	3·35	6·58	17·1	754	1·18	0·00965	0·02692	0·04442
2.	11·20	26·33	17·5	754	3·93	0·03210	0·02653	0·04376
4.	9·15	48·25	17·8	755	5·33	0·04350	0·02680	0·04422
	6·45	57·75	19·2	760·5	6·98	0·05659	0·02679	0·04420
5.	9·05	72·08	17·9	757	7·78	0·06372	0·02649	0·04370
						Mittel	0·0267	0·04409

Ehe wir zur Diskussion der in den Tabellen enthaltenen Ergebnisse übergehen, folgen die Tabellen, welche die Resultate der Versuche mit Isobutyramid enthalten. Bei dieser Substanz war der Hauptzweck der Untersuchung, zu sehen, ob die Konstitution des Amids einen merklichen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante k ausübt. Deshalb wurden nur die Temperaturen und nicht die Konzentrationen der Säure und des Alkalis variiert. Es zeigte sich dabei, dass das Isoamid durch die Säure schneller als das betreffende Normalamid, durch Alkali dagegen langsamer als das Normalamid verseift wird. Überhaupt unterscheiden sich, wie wir später sehen werden, die Konstanten für die Säure- und Alkaliverseifung merkwürdigerweise sehr wenig voneinander; diese Eigenschaft ist also beim Isobutyramid noch mehr ausgesprochen.

Tabelle 21.

Isobutyramid + Säure; 2·6048 g in 200 ccm *HCl*; $A = 0·14952$; $B = 1·0$; $t = 18°$.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
	Anf. 10·0						
1.	11·10	1·16	17·4°	748·3	0·5	0·00162	0·00938
	1·30	3·50	18·50	748·5	0·91	0·00482	0·00939
	4·30	6·50	19·0	748·5	1·47	0·00940	0·00940
2.	2·00	28·0	17·6	749·4	4·45	0·03363	0·00936
	4·40	20·67	19·5	749·4	4·90	0·03694	0·00943
3.	2·35	52·58	16·5	740	8·30	0·05702	0·00937
						Mittel	0·00939

Tabelle 22.

Isobutyramid + Säure; 2·6048 g in 200 ccm HCl; A = 0·14952; B = 1·0; t = 25°.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 9·0						
	10·45	1·50	18°	748·3	0·90	0·00485	0·02206
	2·25	5·16	18·7	748·3	2·31	0·01605	0·02219
	3·20	6·08	19·2	749·2	2·60	0·01839	0·02180
2.	9·15	24·0	17·6	749·4	7·45	0·05792	0·02108
	2·30	31·25	18·5	749·5	9·10	0·07033	0·02116
3.	1·30	52·25	17·4	753	12·40	0·09862	0·02190
						Mittel	0·02169

Tabelle 23.

Isobutyramid + Alkali; 2·6111 g in 200 ccm KOH; A = 0·1499; B = 0·9435; t = 25°.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 1·0						
	2·25	1·42	17·4°	753·5	1·20	0·00979	0·04529
	6·15	5·25	19	753·5	3·70	0·02996	0·04580
2.	12·15	23·25	16·6	754	10·80	0·08886	0·04611
3.	2·35	49·58	16·6	754	15·7	0·12860	0·04593
4.	9·0	68·0	17·8	749·4	17·15	0·13891	0·04572
						Mittel	0·04577

Tabelle 24.

Isobutyramid + Alkali; 2·6111 g in 200 ccm KOH; A = 0·1499; B = 0·9448; t = 18°.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 11·45						
	1·15	1·50	17·4°	753·5	0·60	0·00489	0·02350
	2·40	2·92	18	753·5	1·20	0·00976	0·02451
	5·40	5·92	20	753·5	2·25	0·01813	0·02330
2.	10·35	22·83	16·6	754	7·25	0·05937	0·02422
3.	8·40	44·92	17·7	749·4	10·55	0·08550	0·02408
4.	12·40	72·92	16·8	745	14·60	0·11751	0·02396
						Mittel	0·02396

Obwohl aus dem Reaktionsschema und aus den experimentellen Bedingungen der Verseifung von Amiden schon klar hervorgeht, dass diese Verseifung einen bimolekularen Vorgang darstellt, wurde die Richtigkeit einer solchen Annahme auch noch speziell geprüft. Dazu dienten alle Verseifungen, die bei 25°, aber mit zwei verschiedenen Konzentrationen von Säure, bzw. Alkali ausgeführt wurden. Alle Tabellen, die sich auf Verseifungen bei 25° beziehen, sind bei denselben Amiden durch dieselbe Nummer, aber durch verschiedene Buchstaben a und b bezeichnet. Wenn man irgend zwei mit derselben Nummer bezeichnete Tabellen a und b miteinander vergleicht, so sieht man leicht, dass die

verschiedenen Konzentrationen der miteinander reagierenden Stoffe auch verschiedene Geschwindigkeitskonstanten liefern, was nicht der Fall wäre, wenn wir es mit einer monomolekularen Reaktion zu tun hätten, da die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung von der Konzentration unabhängig ist. In der letzten Kolumne der b-Tabellen sind $k_{\text{red.}}$-Werte angegeben; das sind die Geschwindigkeitskonstanten, die auf die Konzentrationsverhältnisse umgerechnet sind, welche in den entsprechenden a-Tabellen benutzt wurden. Man sieht, dass die beiden k-Werte in den Tabellen a und b sehr gut miteinander übereinstimmen. Die letzten Kolumnen der Tabellen 1 und 11 enthalten die k_m-Werte, die mit Hilfe einer monomolekularen Gleichung ausgerechnet wurden. Man sieht gleich, dass die Konstanz dieser k_m-Werte eine sehr schlechte ist. In der Tabelle 11 weisen die k_m sogar einen Gang auf. Alles das beweist die Richtigkeit unserer Annahme, dass wir es bei unsern Versuchen mit einem bimolekularen Prozesse zu tun haben. Um alle Beziehungen, welche in den angeführten Tabellen enthalten sind, noch anschaulicher zu machen, seien noch zwei Tabellen hinzugefügt, die eine Zusammenfassung alles früher Gesagten darbieten; hier bedeuten: k_a alle Mittelwerte aus den a-Tabellen, k_b dieselben Werte aus den b-Tabellen. Der Temperaturquotient ist, wie üblich, für je 10° berechnet.

Tabelle 25.

Substanz + Säure.

Substanz	Temperatur der Verseifung 25° k_a	k_b red.	$k_m =$	Temperaturquotient	Temp. d. Verseifung 18° k	Substanz
Acetamid	0·02282	0·02300	0·02291	2·68	0·01220	Acetamid
Propionamid	0·02990	0·02945	0·02967	2·57	0·01655	Propionamid
Butyramid	0·01480	0·01495	0·01488	2·88	0·00740	Butyramid
Isobutyramid	0·02169	0·02140	0·02159	3·29	0·00939	Isobutyramid
Valeramid	0·003160	0·003138	0·003149	3·19	0·001427	Valeramid
Capronamid	0·01734	0·01741	0·01737	2·52	0·00008	Capronamid

Tabelle 26.

Substanz + Alkali.

Substanz	Temperatur der Verseifung 25° k_a	k_b red.	$k_m =$	Temperaturquotient	Temp. d. Verseifung 18° k	Substanz
Acetamid	0·1342	0·1300	0·1321	2·55	0·0739	Acetamid
Propionamid	0·1353	0·1364	0·1358	2·61	0·0744	Propionamid
Butyramid	0·05168	0·05130	0·05149	2·85	0·02572	Butyramid
Isobutyramid	0·04577	0·04957	0·04587	2·18	0·02396	Isobutyramid
Valeramid	0·00835	0·00837	0·00836	2·85	0·004197	Valeramid
Capronamid	0·04416	0·04409	0·04417	2·59	0·02441	Capronamid

Wie man aus den Tabellen 25 und 26 sieht, schwanken die Temperaturquotienten der untersuchten Amide um den von den meisten andern Forschern angegebenen Wert 2·6. Wenn man die k-Werte für alle untersuchten Amide miteinander vergleicht, so sieht man, dass hier keine bestimmte Regelmässigkeit vorhanden ist. Ganz ausserordentlich langsam wird das Valeramid verseift.

Die hier bestimmte Reihenfolge der Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Amide weicht von der von Crocker[1]) nach der Leitfähigkeitsmethode gefundenen beim Isobutyramid ab. Er fand nämlich, dass sich das Isobuttersäureamid bei der sauren Hydrolyse schneller verseift als das normale Amid ($M . 10^3 = 14{\cdot}9$, bzw. 11·8 bei 63·2°), bei der alkalischen Hydrolyse aber langsamer (15·6, bzw. 16·9). Wir dagegen finden, dass die Isoverbindung in beiden Fällen schneller als die normale verseift wird[2]).

Wenn wir die Verseifung der Amide mit derjenigen der Ester vergleichen, so scheint die Tatsache besonders merkwürdig zu sein, dass der Unterschied zwischen der Verseifungsgeschwindigkeit durch Hydroxyl- und durch Wasserstoffionen hier bei Amiden äusserst minimal ist. Aus der weiter unten angeführten Tabelle 27 ersieht man, dass das Verhältnis zwischen $k_{al.}$ und $k_{sr.}$ d. h. zwischen dem Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen und der sauren Verseifung nicht den Wert 6·057 übersteigt. Wenn wir uns daran erinnern, dass dasselbe Verhältnis bei den Estern etwa den Wert 3500 hat, so sehen wir, welcher gewaltige Unterschied zwischen Estern und Amiden in ihrem chemischen Verhalten gegen Säuren und Alkali vorliegt.

Tabelle 27.

Substanzen	$t = 18°$	$t = 25°$
Acetamid	6·057	5·766
Propionamid	4·495	4·577
Butyramid	3·477	3·456
Isobutyramid	3·552	2·125
Valeramid	2·941	2·655
Capronamid	2·416	2·485

Dieselbe Tabelle 27 zeigt uns auch, dass das Verhältnis $(k_{al.}):(k_{sr.})$ bei niedrigern Temperaturen grösser ist als bei den höhern.

Jetzt gehen wir zur Verseifung der Nitrile über. Die Nitrile zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch Salzsäure von der Konzentration, welche

[1]) Jahrb. der Elektrochemie 14, 186 (1907).

[2]) Vergl. hierzu die Forderungen einer Theorie Sulo Kilpis, Zeitschr. f. physik. Chemie 80, 188 (1912).

für die Verseifung von Amiden verwendet wurde, nicht merklich verseift werden. Es wurde daher eine höhere Salzsäurekonzentration für die Verseifung von Nitrilen genommen; doch auch in diesem Falle, und zwar selbst nach sehr langem Verbleiben der Flüssigkeit im Thermostaten, war keine Stickstoffentwicklung im Azotometer zu bemerken. Deshalb wurden die Verseifungen der Nitrile nur in alkalischen Lösungen ausgeführt. Im übrigen blieb das ganze experimentelle Verfahren dasselbe wie bei den Amiden.

Aus den weiter unten angeführten Tabellen 28 bis 31b ersehen wir, dass auch hier die mit Hilfe der bimolekularen Geschwindigkeitsgleichungen ausgerechneten Konstanten eine gute Konstanz aufweisen. In dem theoretischen Teile haben wir aber schon gesagt, dass hier der Fall vorliegt, bei dem $P_2 = 0$ ist, bei dem also das zweite Zwischenprodukt im Laufe der Reaktion gebildet und wieder weiter zersetzt wird. In diesem Falle muss $k_1 = n . k_2$ sein, wo $n \lesseqgtr 2$ ist. Wenn aber die Rechnung mit der gewöhnlichen einstufigen Geschwindigkeitsgleichung uns doch eine gute Konstanz für die k-Werte liefert, so kann das nur dadurch erklärt werden, dass hier n kleiner als 1 ist, d. h. dass hier die erste Phase der Verseifung der zweiten Phase gegenüber äusserst schnell verläuft, so dass für uns nur die zweite Phase praktisch messbar ist.

Tabelle 28.

Acetonitril + Alkali; 2·0701 g in 250 ccm KOH; $A = 0·20146$; $B = 1·0542$; $t = 18°$.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 7·0						
2.	12·30	17·5	17·5°	754	1·15	0·00938	0·00260
	2·25	19·42	18	754	1·30	0·01058	0·00265
3.	8·00	37·00	17·8	751	2·40	0·01947	0·00260
	5·55	46·92	19·6	751	3·00	0·02412	0·00261
5.	6·30	95·50	17·7	756	5·70	0·04656	0·00270
6.	11·05	160·08	16·7	755	7·75	0·06358	0·00265
						Mittel	0·00265

Tabelle 29a.

Acetonitril + Alkali; 2·0701 g in 250 ccm KOH; $A = 0·20146$; $B = 1·0542$; $t = 25°$.

Tage	Stunden	Zeit	t	p	N ccm	x	k
1.	Anf. 10·00						
	1·00	3·00	20°	752	0·45	0·00362	0·00578
2.	3·40	29·67	17·8	749·5	4·02	0·03256	0.00573
3.	8·00	46·00	18	751	5·90	0·04781	0·00576
	6·55	56·92	20·2	751	7·25	0·05813	0·00579
4.	10·40	72·67	18·2	753	8·55	0·06945	0·00572
	5·00	79·00	19	753	9·20	0·07447	0·00576
						Mittel	0·00575

Tabelle 29 b

Acetonitril + Alkali; 1·5530 g in 200 ccm *KOH*; *A* = 0·1953; *B* = 0·5271, *t* = 25°.

Tage	Stunden	Zeit	*t*	*p*	*N* ccm	*x*	*k*	*k* reduz.
1.	Anf. 8·0							
2.	6·45	34·75	18·5°	749·5	1·40	0·01130	0·00329	0,00571
4.	10·25	74·42	18	781	2·85	0·02309	0·00329	0·00571
	4.30	80·5	20	751	3·10	0·02406	0·00326	0·00557
6.	4·55	128·92	18·5	753	4·60	0·03730	0·00323	0·00563
	7·30	131·5	19·5	753	4·75	0·03835	0·00329	0·00571
11.	9·0	241	16·6	754	7·61	0·06250	0·00332	0·00564
						Mittel	0·00327	0·00569

Tabelle 30.

Propionitril + Alkali; 3·6045 g in 370 ccm *KOH*; *A* = 0·1768; *B* = 1·1192; *t* = 18°.

Tage	Stunden	Zeit	*t*	*p*	*N* ccm	*x*	*k*
1.	Anf. 11·05						
2.	11·25	24·33	17°	757	2·45	0·02013	0·00420
	2·20	27·25	17·3	757	2·70	0·02210	0·00415
3.	10·55	47·83	18·5	750	4·55	0·03658	0·00412
5.	2·45	99·67	16	750	8·40	0·06881	0.00427
6.	4·05	125·0	17	759	9·70	0·08009	0·00420
8.	9·00	165·92	19	762	11·25	0·09106	0·00419
						Mittel	0·004184

Tabelle 31 a.

Propionitril + Alkali; 3·6045 g in 370 ccm *KOH*; *A* = 9·1768; *B* = 1·1192; *t* = 25°.

Tage	Stunden	Zeit	*t*	*p*	*N* ccm	*x*	*k*
1.	Anf. 9·00						
2.	9·10	25·16	17·5°	757	4·75	0·03892	0·00897
	3·55	30·92	20·4	757	6·00	0·04849	0·00893
3.	9·10	48·16	18·2	750	8·55	0·06882	0·00887
5.	10·50	97·83	16·3	752	13·50	0·01043	0·00889
6	5·25	128·42	19·5	754	15·75	0·12732	0·00892
7.	11·15	146·25	21	755	16·65	0·13444	0·00882
						Mittel	0·00888

Tabelle 31 b.

Propionitril + Alkali; 1·8023 g in 190 ccm *KOH*; *A* = 0·17210; *B* = 0·5960; *t* = 25°.

Tage	Stunden	Zeit	*t*	*p*	*N* ccm	*x*	*k*	*k* reduz.
	Anf. 2·0							
	11·0	21·0	17·5°	756	1·14	0·00935	0·00455	0·00887
	4·20	50·33	20·7	757	2·65	0·02139	0·00452	0·00882
	11·55	93·92	17	754	4·58	0·03731	0·00453	0·00882
	8·40	138·75	17	754	6·31	0·05162	0·00453	0·00883
	1·45	191·75	19·2	752	8·22	0·06630	0·00454	0·00885
	5·35	243·58	18·4	749	9·10	0·07350	0·00453	0·00884
						Mittel	0·00453	0·00884

Aus diesen Tabellen ersieht man, dass auch hier, genau so wie bei den Amiden, ein bimolekularer Prozess vorliegt. Die Werte für $k_{red.}$ in den Tabellen 29b und 31b stimmen mit denen für k in den Tabellen 29a und 31a sehr gut überein. Daraus geht hervor, dass bei Nitrilen nur die Amidverseifungsgeschwindigkeit bestimmend ist. Für beide untersuchten Nitrile fügen wir eine kleine Übersichtstabelle hinzu, aus welcher man ersehen kann, dass die Temperaturquotienten auch hier ziemlich nahe dem Mittelwerte 2·6 liegen.

Tabelle 32.

	Temperatur der Verseifung 25°				Temp. d. Verseifung 18°	
Substanz	k_a	k_b	k_m	Temperaturquotient	k	Substanz
Acetonitril	0·00575	0·00569	0·00572	3·08	0·00265	Acetonitril
Propionitril	0·00888	0·00884	0·00886	3·03	0·004184	Propionitril

Der dritte Teil der experimentellen Untersuchung beschäftigt sich mit der Verseifung von Säureamiden zweibasischer Säuren, nämlich mit der Verseifung von Malonamid und Succinamid. Leider konnten hier die Versuche aus Mangel an geeignetem Material nicht so ausführlich gemacht werden. Dazu kam auch eine neue Schwierigkeit, dass nämlich das Succinamid im Wasser sehr schwer löslich ist. Deshalb wurde es nur in sehr schwachen Konzentrationen verseift. Da auch die Geschwindigkeitskonstanten bei diesen beiden Amiden nicht gross sind, so gaben die einzelnen Messungen sehr kleine Stickstoffmengen; dadurch wurde die Genauigkeit der Beobachtungen beträchtlich vermindert. Wie wir aber aus folgenden Tabellen sehen werden, liegt bei der Verseifung dieser

Tabelle 33.

Malonamid + Säure; 3·8276 g in 250 ccm HCl; $A = 0{\cdot}14993$; $B = 1$; $t = 18^{\circ}$.

Zeit	x	k_m	k_b
3·83	0·00570	0·01013	0·01017
6·08	0·00668	0·00751	0·00753
21·58	0·01846	0·00611	0·00617
29·00	0·02019	0·00493	0·00504
47·00	0·03178	0·00522	0·00548

Tabelle 34.

Malonamid + Säure; 3·8276 g in 250 ccm HCl; $A = 0{\cdot}14993$; $B = 1$; $t = 25^{\circ}$.

Zeit	x	k_m	k_b
1·00	0·00429	0·02915	0·02904
4·50	0·01256	0·01901	0·01961
2·10	0·02977	0·01055	0·01147
27·16	0·03977	0·01130	0·01159
47·25	0·05651	0·00994	0·00103

Tabelle 35.

Malonamid + Alkali; 3·9642 g in 250 ccm KOH; $A = 0{\cdot}15535$; $B = 0{\cdot}2302$; $t = 18°$.

Zeit	x	k_m	k_b
3·42	0·03304	0·07015	0·3320
5·00	0·03907	0·05793	0·2770
21·92	0·06714	0·02583	0·1349
27·58	0·07053	0·02198	0·1165
46·75	0·07487	0·01427	0·0833

Tabelle 36.

Malonamid + Alkali; 3·9642 g in 250 ccm KOH; $A = 0{\cdot}15535$; $B = 0{\cdot}2302$; $t = 18°$.

Zeit	x	k_m	k_b
2·92	0·04079	0·1043	0·5012
4·67	0·04904	0·08123	0·3998
21·33	0·07347	0·03002	0·1603
23·92	0·07510	0·02761	0·1484
28·92	0·07669	0·02358	0·1278

Tabelle 37.

Succinamid + Säure; 1·4981 g in 280 ccm HCl; $A = 0{\cdot}04604$; $B = 1{\cdot}402$; $t = 25°$.

Zeit	x	k
4·25	0·01072	0·0445
24	0·02035	0·0175
28·16	0·02195	0·0166
33	0·02365	0·0157
61·75	0·03304	0·0151
99·25	0·04002	0 0149

Tabelle 38.

Succinamid + Alkali; 2·2175 g in 250 ccm KOH; $A = 0{\cdot}03825$; $B = 0{\cdot}3355$; $t = 18°$.

Zeit	x	k
1·58	0·01317	0·813
6·42	0·01800	0·304
24·02	0·02173	0·106
47·43	0·02998	0·102
80·92	0·03513	0·0994

Tabelle 39.

Succinamid + Alkali; 2·2175 g in 250 g KOH; $A = 0{\cdot}03825$; $B = 0{\cdot}3355$; $t = 25°$.

Zeit	x	k
1·33	0·01421	1·0596
5·42	0·01922	0·3968
7·16	0·02055	0·332
24·00	0·02550	0·146
29·96	0·02591	0·121
48	0·03084	0·108

beiden Amide ein ganz besonderer Fall vor: Die Geschwindigkeitskonstanten zeigen keine Konstanz mehr, sondern weisen einen Gang auf, in dem die k-Werte sich ziemlich schnell verkleinern. Das weist darauf hin, dass hier entweder k_1 nicht gleich $2k_2$ gesetzt werden darf, oder dass hier die Reaktion nicht glatt und rein verläuft, sondern durch andere Nebenreaktionen gestört und maskiert wird. Im letztern Falle kommt es oft vor, dass die Verseifung nur in ihrer ersten Hälfte unrein und gestört, in der zweiten Hälfte aber normal und rein verläuft, so dass die k-Werte erst gegen Ende des Versuches eine gute Konstanz zeigen. Wie die Tabellen 38 und 39 zeigen, wurde die Bestimmung des Stickstoffs erst nahe am Ende des Vorganges ausgeführt, so dass die x-Werte den A-Werten fast gleich wurden. Doch ist es auch in diesem Falle unmöglich, genügend gute Konstanten zu bekommen. Dagegen zeigten sie auch hier einen ausgesprochenen Gang an. Daraus kann man nur den Schluss ziehen, dass bei dem Malonamid und Succinamid im allgemeinen $k = n.k$ ist, wo n eine vorläufig nicht weiter bestimmbare Grösse ist.

Die merkwürdige Tatsache, dass die beiden Amidogruppen trotz ihrer vollkommenen Identität und trotz ihrer symmetrischen Lage im Molekül doch mit verschiedenen Geschwindigkeiten verseift werden, lässt sich bei der alkalischen Verseifung leicht durch dieselbe Hypothese erklären, welche Jul. Meyer für die alkalische Verseifung der Diester herangezogen hat. Wenn wir uns nämlich vorstellen, dass die erste Amidogruppe abgespalten ist, so haben wir in der Lösung als Zwischenprodukt hauptsächlich das Ion $R\left\langle\begin{matrix}COO'\\CONH_2\end{matrix}\right.$, welches eine negative Ladung trägt. Die weitere Reaktion lässt sich folgendermassen darstellen:

$$R\left\langle\begin{matrix}COO'\\CONH_2\end{matrix}\right. + OH' = R\left\langle\begin{matrix}COO'\\COO'\end{matrix}\right. + NH_3.$$

Man sieht gleich, dass das negativgeladene hydrolysierende Hydroxylion OH' von dem ebenfalls negativgeladenen Ion $R\left\langle\begin{matrix}COO'\\CONH_2\end{matrix}\right.$ abgestossen wird; deshalb wird die Zahl der Zusammenstösse vermindert. Daraus folgt, dass k_2 kleiner als k_1 sein muss. Nach dieser Theorie müssen die Zwischenprodukte, bei denen die Gruppen COO' und $CONH_2$ näher aneinander liegen, einen kleinern k_2-Wert haben als diejenige, bei denen die Entfernung zwischen der COO'- und $CONH_2$-Gruppe

grösser ist. In der Tat können wir aus den Tabellen ersehen, dass das Malonamid unter denselben Bedingungen langsamer verseift wird als das Succinamid.

Bei der sauren Verseifung müssen einige hypothetischen Voraussetzungen gemacht werden, um die Ungleichheit der beiden k-Werte genügend zu erklären. Man kann annehmen, dass in dem Zwischenprodukte nur der dissociierte Teil, also das Anion $R\begin{matrix}\diagup COO' \\ \diagdown CONH_2\end{matrix}$ weiter in Reaktion treten kann. Dann müssen die Verhältnisse hier umgekehrt wie bei der alkalischen Verseifung sein, da hier das positivgeladene Wasserstoffion verseifend wirkt und von dem Anion angezogen wird. Hier muss also k_1 kleiner als k_2 sein. Daraus können wir den Schluss ziehen, dass das Malonamid schneller als Succinamid durch Säure verseift wird. Aus den Ergebnissen der sauren Verseifung geht dies nicht völlig klar hervor. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass das Succinamid wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht unter denselben Konzentrationsbedingungen wie das Malonamid verseift werden konnte.

Zusammenfassung.

Es wurden allgemeine Formeln für jede stufenweise verlaufende Reaktion zwischen zwei Stoffen, von denen die eine zwei nichtidentische Gruppen P_1 und P_2 enthält, entwickelt. Es wurde dann gezeigt, dass diese allgemeinen Formeln für einzelne praktisch vorkommende Fälle sich leicht vereinfachen lassen und teilweise zu denselben Gleichungen führen, welche Jul. Meyer in seinen mathematischen Untersuchungen über die Verseifung von Diestern aufgefunden hat. Diese Übereinstimmung der Resultate beider Untersuchungen, die von ganz verschiedenen Anfangsbedingungen ausgehen, zeigte, dass die theoretischen Anschauungen richtig sind.

Experimentell wurden sechs einfache Säureamide verseift. Es wurde dabei gefunden, dass alle diese Amide die merkwürdige Eigenschaft zeigen, dass der Unterschied in der Geschwindigkeit in der sauren und der alkalischen Verseifung verhältnismässig sehr gering ist. Er beträgt etwa den Wert 6, während bei den von Jul. Meyer untersuchten Diestern dasselbe Verhältnis ungefähr die Grösse 3500 hatte. Die Untersuchung der Säureamide mehrbasicher Säuren zeigte uns, dass bei ihnen die Verseifung ganz anders verläuft als bei Diestern. Es konnten durch gewöhnliche einstufige bimolekulare Gleichungen keine konstanten k-Werte erhalten werden. Im übrigen zeigten die mehrsäurigen Amide

grosse Ähnlichkeit mit den einfachen Amiden: das Verhältnis von $k_{al.}$ zu $k_{sr.}$ war auch hier weit vom Werte 3500 entfernt, jedoch war es etwas grösser als bei den einfachen Amiden, da es den Wert 30 hatte.

Auch die Nitrile zeigten bei ihrer Verseifung einige Eigentümlichkeiten, die man nicht voraussehen konnte. Der Unterschied in den Geschwindigkeiten der sauren und der alkalischen Verseifung scheint hier noch viel grösser als bei den Diestern zu sein, weil die Nitrile durch Säuren überhaupt nicht merklich verseift werden. Dagegen scheint die Umwandlung des Nitrils in das Säureamid mit ziemlich grosser Geschwindigkeit vor sich zu gehen. Jedenfalls muss diese Geschwindigkeit sehr viel grösser sein, als die Umwandlungsgeschwindigkeit des entstandenen Amids in die entsprechende Säure.

Herrn Dr. F. Jüttner danken wir auch an dieser Stelle für seine Unterstützung bei der mathematischen Untersuchung der kinetischen Gleichungen.

Breslau, Chemisches Institut der Universtiät,
Oktober 1912.

Zur atomistischen Theorie des Polymorphismus[1]).

Von

G. Tammann.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 11. 12.)

Die Thermodynamik lässt für die gegenseitigen Beziehungen der ζ-Flächen polymorpher Formen eines und desselben Stoffes, wie gezeigt wurde[2]), zwei verschiedene Fälle zu:

1. Die ζ-Flächen zweier Formen schneiden sich nicht bei Drucken und Temperaturen, für die die Formen realisierbar sind.

2. Die ζ-Flächen zweier Formen schneiden sich in einer räumlichen Kurve, deren Projektion auf die p-T-Ebene ihre Umwandlungskurve ist.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass in Wirklichkeit diese beiden Fälle vorkommen, denn wir kennen einerseits eine Reihe von Formen, von denen je zwei eine Umwandlungskurve besitzen, andererseits sind aber auch Formen eines und desselben Stoffes bekannt, die in den bisher untersuchten Teilen der p-T-Ebene miteinander nicht ins Gleichgewicht kommen, welche also die Reihenfolge ihrer Stabilitäten behalten, auch wenn man den Druck und die Temperatur erheblich ändert.

Diese Erfahrung wird durch einen zweiten Erfahrungssatz wesentlich ergänzt. Es hat sich herausgestellt, dass aus normalen Flüssigkeiten nur solche Formen kristallisieren, für die man keine Umwandlungskurven finden kann, während für die Formen aus associierten Flüssigkeiten, wenn auch nicht immer, so doch häufig, Umwandlungskurven gefunden sind.

Ausgehend von den beiden thermodynamisch möglichen Fällen, dass die Differenzen der ζ-Werte zweier Formen ihr Vorzeichen bei Änderungen des Drucks und der Temperatur behalten oder wechseln können, klassifizieren wir die polymorphen Formen in Gruppen, indem wir die Formen eines Stoffes, deren ζ-Differenzen ihr Vorzeichen nicht ändern, zu einer thermodynamischen Kristallgruppe vereinigen.

---

[1]) Aus den Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse. 1912.

[2]) Göttinger Nachrichten 1911, 325 und Ann. der Physik [4] **40**, (1913).

Man kann dann jene Erfahrungssätze kurz dahin formulieren, dass aus normalen Flüssigkeiten immer nur die Glieder einer thermodynamischen Kristallgruppe sich bilden, während aus associierten Flüssigkeiten die Glieder von zwei und mehr thermodynamischen Gruppen kristallisieren können.

Atomistisch wurde dieses Resultat dahin gedeutet, dass die Formen einer normalen Flüssigkeit immer aus derselben Molekülart aufgebaut sind, die in verschiedenen Formen verschiedene Raumgitter besetzt, während die Glieder verschiedener Formengruppen associierter Flüssigkeiten verschiedene Molekülarten enthalten.

O. Lehmann unterschied zwischen enantiotropen Formen, die reversibel sich ineinander umwandeln können, und monotropen Formen, bei denen die Umwandlungsfähigkeit eine einseitige ist. Schaum[1]) und Ostwald[2]) haben gleichzeitig darauf hingewiesen, dass sich die Dampfdruckkurven enantiotroper Formen unterhalb ihrer Schmelzpunkte, dagegen die monotroper Formen wahrscheinlich oberhalb ihrer Schmelzpunkte schneiden, und dass zwei Formen, welche bei kleinen Drucken monotrop sind, bei höhern enantiotrop werden können.

Diese ältere Theorie des Polymorphismus konstatiert also keinen wesentlichen Unterschied zwischen den verschiedenen Formen und kommt deshalb mit einer erweiterten Erfahrung in Konflikt, auch ist ihr die Beziehung des Polymorphismus zur Molekularkonstitution der Flüssigkeiten fremd.

Vor kurzem ist die ältere Theorie durch A. Smits[3]), der die Änderungen der Molekularkonzentration bei der Bildung und Umwandlung von Kristallen diskutierte, ausgebaut worden.

Im folgenden wird zuerst auf die Beziehung des Polymorphismus zur Association der Flüssigkeiten eingegangen, ferner die Änderung der Molekularkonzentration bei der Bildung und Umwandlung von Kristallen auf Grund früher geäusserter Ideen[4]) untersucht werden; die ältere und neuere Theorie führen hier zum Teil zu verschiedenen Resultaten. Dann werden die Kennzeichen der Zugehörigkeit einer Reihe von Formen zu einer thermodynamischen Gruppe eingehender und besonders von praktischen Gesichtspunkten aus besprochen und zusammengestellt werden.

---

[1]) Liebigs Ann. **300**, 215 (1897).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 313 (1897).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 421 (1911).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 716 (1910).

A. Der Polymorphismus und die Molekularzusammensetzung der Flüssigkeiten.

Die Anzahl der thermodynamisch unbeschränkt möglichen Kristallgruppen wird durch die Erfahrung beschränkt und in enge Beziehung zur Molekularkonstitution der Flüssigkeiten, aus denen sich die Kristallgruppen bilden, gebracht.

Über die Anzahl der Kristallformen derselben Gruppe lehrt die Erfahrung, dass, je eingehender die Stoffe, besonders diejenigen, welche sich unterkühlen lassen, untersucht werden, um so mehr instabile Formen derselben Kristallgruppe aufgefunden werden. In dieser Richtung ist also durch die Erfahrung bisher keine Beschränkung zu verzeichnen, aber betreffs der Anzahl der Kristallgruppen selbst besteht eine solche Beschränkung.

Aus Flüssigkeiten, die, ihren Werten der Eötvösschen Konstante nach zu urteilen, nur aus einer Molekülart bestehen, kristallisieren nur die Formen einer Kristallgruppe.

Es konnte nämlich festgestellt werden, dass im Zustandsfelde von 1 bis 3000 kg Umwandlungskurven bei diesen Stoffen nicht zu finden sind, dass also die stabilen Formen dieser Stoffe wahrscheinlich im ganzen Zustandsfelde des anisotropen Zustandes stabil sind, und dass die instabilen Formen dieser Stoffe wahrscheinlich total instabil sind.

Ferner lehrte die Erfahrung, dass bei Stoffen, die im flüssigen Zustande associiert sind, häufig eine Umwandlungskurve, in einzelnen Fällen auch mehrere festzustellen sind, dass also aus associierten Flüssigkeiten mehrere Kristallgruppen kristallisieren können.

Nicht associierten Flüssigkeiten entspricht immer nur eine Kristallgruppe, associierten Flüssigkeiten können mehrere Kristallgruppen entsprechen.

Im folgenden wird dieser Zusammenhang an dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial dargelegt werden.

R. Eötvös[1]) hat gefunden, dass die molekulare Oberflächenenergie, das Produkt aus der Oberflächenspannung α und der molekularen Oberfläche, die sich aus dem Molekularvolumen v zu $v^{2/3}$ ergibt, bei nicht associierten Flüssigkeiten mit der Temperatur linear abnimmt, und dass der negative Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie $-\frac{d(\alpha v^{2/3})}{dT}$ bei nicht associierten Flüssigkeiten Werte besitzt, die um den

[1]) Wied. Ann. 27, 452 (1886).

Wert 2·27 schwanken. Bei associierten Flüssigkeiten ist dieser Wert kleiner und nähert sich mit wachsender Temperatur dem normalen Wert 2·27.

Die Grenze, bis zu der nach tiefern Temperaturen hin die Gesetze von Eötvös gelten, ist nicht genauer bekannt. Eötvös selbst nimmt an, dass diese Grenze mindestens bis in die Mitte zwischen dem absoluten Nullpunkt und der kritischen Temperatur reicht. Da in der Nähe dieser Temperatur häufig die Schmelzpunkte der Stoffe liegen, so gelten die Gesetze von Eötvös im allgemeinen für Flüssigkeiten bei der Temperatur ihres Schmelzpunktes.

Man hat also zwei Kriterien, an denen zu erkennen ist, ob eine Flüssigkeit aus einer einzigen Molekülart besteht, oder ob sie ein Gemenge zweier oder mehrerer Molekülarten darstellt. Die lineare Abnahme der molekularen Oberflächenenergie mit zunehmender Temperatur weist darauf hin, dass die Flüssigkeit in dem betreffenden Temperaturintervall hauptsächlich aus einer Molekülart besteht, und der Wert der Temperaturkoeffizienten soll bei solchen Flüssigkeiten nicht unter einen gewissen Betrag sinken. Dieser Betrag kann nicht mit Sicherheit angegeben werden. Nach Eötvös schwanken die Temperaturkoeffizienten um den Wert 2·27, nach Ramsay und seinen Mitarbeitern um den Wert 2·12. Man wird also eine Flüssigkeit mit einem Temperaturkoeffizienten, der grösser ist als 2·00, als im wesentlichen normal, und Flüssigkeiten mit Temperaturkoeffizienten kleiner als 2·00 als merklich associiert, und zwar um so mehr, als der Temperaturkoeffizient kleiner als 2·00 ist, ansehen dürfen.

In der folgenden Tabelle sind für 29 Stoffe folgende Angaben zusammengestellt: 1. Die Zahl der stabilen Kristallarten, welche mit der Zahl der Kristallgruppen identisch ist; sie ist den Zustandsdiagrammen aus „Kristallisieren und Schmelzen" entnommen. 2. Die Zahl der bisher bekannt gewordenen instabilen Formen. 3. Die Werte $-\frac{d(a v^{2/3})}{dT}$; diese sind nach den Angaben von Ramsay und Shields[1]), Longinescu[2]), Feustel[3]), Dutoit-Friderich[4]), Verschaffelt[5]) und den noch nicht publizierten Messungen des Herrn Dr. R. Thibaut zusammengestellt. In der 5. Kolonne ist durch den Anfangsbuchstaben auf den Namen dessen, von dem die Messung herrührt, hingewiesen worden. 4. Der Quotient

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 433 (1893).
[2]) Ann. Scient. Jassy **3**, 26 (1904).
[3]) Ann. der Phys. [4] **16**, 61 (1905).
[4]) Compt. rend. **130**, 327 (1900).
[5]) Verslag. Amsterdam **3**, (1895).

$\frac{d^2(\alpha v^{2/3})}{d T^2}$; für diesen ist angegeben, ob derselbe im durchmessenen Temperaturintervall verschwindet, was durch das Zeichen 0 kenntlich gemacht ist, oder ob derselbe einen merklichen Wert hat, worauf durch die Zeichen + und — hingewiesen ist.

	Stoffe	Anzahl der Kristallgruppen	Anzahl der instabilen Formen	$-\frac{d(\alpha v^{2/3})}{d T}$	$\frac{d^2(\alpha v^{2/3})}{d T^2}$	Beobachter
associiert	1. Wasser	2	2	0·88	—	*R.—Sh.*
	2. Essigsäure	2		0·90	—	*R.—Sh.*
	3. Ameisensäure	1		0·90	—	*R.—Sh.*
	4. Schwefel	2	4	1·51		*L.*
	5. Phenol	2		1·80	—	*Th.*
	6. Palmitinsäure	1		1·60	0	*Th.*
	7. Formanilid	1	1	1·66	—	*Th.*
	8. *p*-Toluidin	1		1·91	0	*Th.*
	9. *o*-Kresol	2		1·93	0?	*Th.*
normal	10. Laurinsäure	1		2·00	0	*Th.*
	11. Anilin	1		2·05	0	*R.—Sh.*
	12. Tetrachlorkohlenstoff	1	1?	2·10	0	*R.—Sh.*
	13. Menthol	1	2	2·12	0	*Th.*
	14. *p*-Chlortoluol	1		2·15	0	*R.—Sh.*
	15. Äthylendibromid	1		2·20	0	*R.—Sh.*
	16. Kohlensäure	1		2·22	0	*V.*
	17. Nitrobenzol	1		2·23	0	*R.—Sh.*
	18. *p*-Kresol	1		2·24	0	*F.*
	19. *p*-Dichlorbenzol	1		2·31	0	*Th.*
	20. Naphtalin	1		2·29	0	*D. Fr.*
	21. *p*-Xylol	1		2·34	0	*Th.*
	22. Benzol	1		2·37	0	*R.—Sh.*
	23. Acetophenon	1		2·40	0	*Th.*
	24. Anethol	1		2·48	0	*Th.*
	25. Myristinsäure	1		2·53	0	*Th.*
	26. Diphenylamin	1		2·62	0	*Th.*
	27. Benzophenon	1	2	2·63	0	*D. Fr.*
	28. Benzylanilin	1		2·70	0	*Th.*
	29. Veratrol	1	1	2·97	0	*Th.*

Man ersieht aus der Tabelle, dass bei normalen Flüssigkeiten, die durch einen $\frac{d(\alpha v^{2/3})}{d T}$-Wert grösser als 2·00 und dadurch, dass für sie $\frac{d^2(\alpha v^{2/3})}{d T^2} = 0$ ist, gekennzeichnet sind, nur eine Kristallgruppe beobachtet worden ist, dass also in den Zustandsdiagrammen der Stoffe, die im flüssigen Zustande aus einer Molekülart bestehen, Umwandlungskurven nicht auftreten. Für die Kohlensäure, CO_2, wurden zwischen 3000 bis 4500 kg bei derselben Temperatur mehrere Gleichgewichtsdrucke be-

stimmt[1]). Da aber möglicherweise die druckübertragende Flüssigkeit sich mit der CO_2 gemischt hatte, so konnte auf Grund dieser Beobachtungen die Existenz einer zweiten stabilen CO_2-Form nicht abgeleitet werden. Beim *o*-Kresol wurden die Steighöhen für ein wasserhaltiges Präparat bestimmt, wodurch die Flüssigkeit vielleicht normaler erscheint, als es das reine *o*-Kresol ist.

Die Atomistik kennt zwei Wurzeln des Polymorphismus. Durch Anordnung verschiedener Molekülarten desselben Stoffs in verschiedene oder auch gleiche Raumgitter oder Punktsysteme können thermisch differente Formen, aber auch durch Anordnung derselben Moleküle in verschiedene Raumgitter können solche Formen entstehen.

Die Formen, welche aus derselben Molekülart aufgebaut sind, werden zu einer molekularen Kristallgruppe zusammengefasst werden.

Da es zurzeit nicht möglich ist, auf rein atomistischem Wege zu beweisen, dass sich die Reihenfolge der Stabilitäten der Formen einer molekularen Gruppe im Zustandsfelde der stabilsten Form nicht ändert, oder dass nur Formen verschiedener, molekularer Kristallgruppen untereinander ins Gleichgewicht kommen können, und da auf thermodynamischem Wege der Beweis, dass sich die ζ-Flächen der Formen einer molekularen Kristallgruppe nicht schneiden, in Ermanglung einer Zustandsgleichung nicht erbracht werden kann, so müssen wir uns an die Erfahrung wenden, um die Berechtigung dieser Sätze zu erweisen. Dieses Ziel wird erreicht, wenn wir die Erfahrungssätze atomistisch deuten.

1. Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur können aus einer Flüssigkeit zwei oder mehr verschiedene Formen kristallisieren. Diese Formen kommen aber, soweit die Erfahrung reicht, untereinander nicht ins Gleichgewicht. Ein Wechsel in der Stabilität dieser Form vollzieht sich also wahrscheinlich im ganzen Zustandsfelde der stabilsten Form nicht. Da solche Formen sowohl aus associierten als auch aus normalen Flüssigkeiten sich bilden, so ist zu schliessen, dass diese Formen aus derselben Molekülart aufgebaut sind, dass also die Formen einer molekularen Gruppe miteinander nicht ins Gleichgewicht kommen.

2. Aus einer normalen Flüssigkeit kristallisieren nur Formen einer thermodynamischen Gruppe. Daher ist es mindestens wahrscheinlich, dass die Formen einer Gruppe aus denselben Molekülen aufgebaut sind, und man darf die Annahme, dass die Kristallisation normaler Flüssigkeiten von Polymerisation begleitet ist, als unwahrscheinlich zurückweisen. Bedenkt man, dass auch bei den Stoffen, für die bisher keine instabilen Formen gefunden wurden, wahrscheinlich auch solche Formen in nicht

[1]) Kristallisieren und Schmelzen S. 296.

kleiner Zahl existieren werden, so ist die Tatsache, dass in den Zustandsdiagrammen der Stoffe, die im flüssigen Zustande nicht associiert sind, keine Umwandlungskurven gefunden sind, ein Zeichen dafür, dass die Formen, welche sich aus einer normalen Flüssigkeit bilden, zu einer thermodynamischen Gruppe gehören.

3. Aus associierten Flüssigkeiten können, auch wenn bei der Kristallisation keine neuen Molekülarten gebildet werden, mehrere Kristallgruppen entstehen. Daher ist zu erwarten, dass in den Zustandsdiagrammen von Stoffen, welche als Flüssigkeit associiert sind, Umwandlungskurven auftreten werden. Aber das Auftreten der Umwandlungskurven ist nicht notwendig. Denn wenn sich schon bei kleinen Drucken die Molekülart kleinsten Molekularvolumens kristallbildend betätigt, dann sind bei höhern Drucken erst recht die Molekülarten grössern Molekularvolumens von der Kristallbildung ausgeschlossen; tritt aber bei kleinen Drucken die Molekülart grössern Molekularvolumens kristallbildend auf, dann ist bei höhern Drucken die Bildung einer neuen Kristallart aus den Molekülen kleinern Molekularvolumens mit Sicherheit zu erwarten. Etwas ganz Analoges gilt für die Erniedrigung der Temperatur, hierbei kommt es auf die Wärmekapazität der verschiedenen Molekülarten an. Tritt beim Schmelzpunkt die Molekülart kleinster Wärmekapazität ins Raumgitter, so ist damit die Bildung von Formen mit grösserer Wärmekapazität verhindert, und obwohl die Flüssigkeit associiert ist, so kann es doch nur zur Bildung einer Kristallgruppe kommen. Wenn aber beim Schmelzpunkt die Molekülart grösster Wärmekapazität sich kristallbildend betätigt, so wird es bei tiefern Temperaturen zur Umwandlung der gebildeten Form in die mit Molekülen kleinerer Wärmekapazität kommen können.

Wenn nur Molekülarten, die in den Flüssigkeiten vorhanden sind, auch in den Kristallen sich wiederfinden, so fordert die Atomistik für normale Flüssigkeiten eine Kristallgruppe und lässt für associierte Flüssigkeiten die Bildung einer oder mehrerer Kristallgruppen zu. Zu diesem Resultat führt auch die Erfahrung. Daraus folgt, dass die thermodynamisch und atomistisch definierten Kristallgruppen identisch sind. Oder dass Formen, welche aus derselben Molekülart aufgebaut sind, miteinander nicht ins Gleichgewicht kommen, während Formen, welche aus verschiedenen Molekülen bestehen, miteinander ins Gleichgewicht kommen.

Damit ist die Molekulargewichtsbestimmung der Kristalle auf die der Flüssigkeiten zurückgeführt, da man behaupten darf, dass kristallbildend nur solche Moleküle wirken, welche als solche in den Flüssigkeiten vorhanden sind.

B. Die Änderungen der Molekularkonzentration bei der Bildung und Umwandlung von Kristallen.

1. Die Konzentrationsänderungen beim Auftreten eines Umwandlungspunktes (Enantiotropie).

Wir denken uns eine associierte Flüssigkeit, die aus zwei Molekülarten A und B besteht, die Zusammensetzung x der Flüssigkeitsgemische aus A und B wird auf der x-Achse aufgetragen, Fig. 1. Hätte man Flüssigkeiten, die nur aus der Molekülart A oder nur aus der Molekülart B bestehen, so würden ihre Gleichgewichtstemperaturen mit Kristallen gleicher Zusammensetzung bei a, bzw. b auf den t^0-Achsen liegen. Die Kurven des Beginns der Kristallisation ac und bc der Mischungen von A und B würden sich im eutektischen Punkt c schneiden, bei dessen Temperatur die Mischungslücke sich von e bis d erstrecken mag. Die realisierbare, natürliche Flüssigkeit wird, wenn beim Übergange von A in B Wärme frei wird, mit steigender Temperatur A-reicher werden, wenn aber bei der Umwandlung von A in B Wärme gebunden wird, so wird mit steigender Temperatur die Mischung B-reicher werden. Die Linie Kl gibt die Änderung der Zusammensetzung der natürlichen Flüssigkeit mit der Temperatur an. Der Schnittpunkt der Linie Kl mit der Kurve des Beginns der Kristallisation gibt die Gleichgewichtstemperatur der Schmelze l und des Mischkristalls m. Wenn sich bei Wärmeentziehung, während der Abscheidung von m, die Molekularzusammensetzungen l und m sehr schnell wieder herstellen, so wird die Folge hiervon sein, dass die Flüssigkeit bei konstanter Temperatur vollständig kristallisiert, sich also ungeachtet der Zusammensetzung eines Zweistoffsystems wie ein Einstoffsystem verhält. Kühlt man den erhaltenen Mischkristall weiter ab, so können zwei Fälle eintreten, die Linie mp, welche die Zusammensetzung des Mischkristalls bei verschiedenen Temperaturen angibt, kann die Sättigungslinie, df, der Mischkristalle schneiden oder nicht schneiden. Wenn die Linie der Zusammensetzung der Mischkristalle mp die Sättigungslinie df auch in

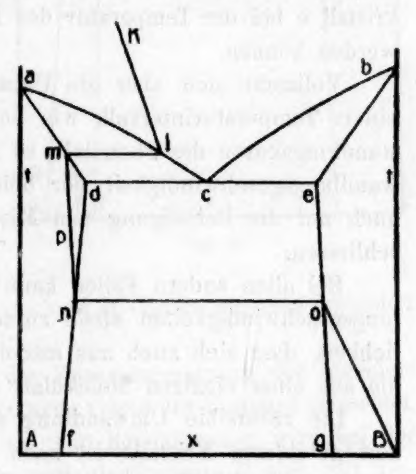


Fig. 1.

den x-T-Schnitten für andere Drucke nicht schneidet, so wird der betreffende Mischkristall bei allen Drucken und Temperaturen stabil sein. Wenn aber die Linie mp die Linie df schneidet, so werden die Mischkristalle unterhalb der Temperatur des Schnittpunktes n übersättigt werden, und deshalb können sie bei der Temperatur des Punktes n in zwei verschiedene Mischkristalle, den Mischkristall n und den Mischkristall o, zerfallen. Wenn sich die innere Zusammensetzung der beiden Mischkristalle n und o mit grosser Geschwindigkeit in jedem Moment, nachdem sie durch Ausscheidung von o aus n bei Wärmeentziehung gestört worden ist, wiederherstellt, indem die Molekülart A sich in B umwandelt, so würde die Umwandlung des Mischkristalls n in den Mischkristall o bei der Temperatur des Beginns der Umwandlung vollständig werden können.

Vollzieht sich aber die Umwandlung der beiden Kristallarten in einem Temperaturintervall, wie bei tiefern Temperaturen auf der Umwandlungskurve des Phenols[1]), so ist nicht nur auf eine geringere Umwandlungsgeschwindigkeit der beiden Molekülarten, sondern vielleicht auch auf die Beteiligung von Mischkristallen an der Umwandlung zu schliessen.

Bei allen andern Fällen kann man sich auf Grund von Umwandlungsgeschwindigkeiten allein zurzeit weder für, noch gegen die Möglichkeit, dass sich auch aus associierten Flüssigkeiten Kristalle bilden, die aus einer einzigen Molekülart aufgebaut sind, entscheiden.

Die reversible Umwandlung eines aus einer associierten Flüssigkeit gebildeten Kristalls ist nach A. Smits[2]) die Folge einer Entmischung, und man könnte von diesem Standpunkte aus schliessen, dass, wenn die Umwandlung eintritt, zum wenigsten die bei höhern Temperaturen stabile Kristallart ein Mischkristall ist. Dieser Schluss ist aber nicht zulässig, denn man hat nicht zu vergessen, dass der die Umwandlung führende Vorgang nicht die Entmischung, sondern der Vorgang der Einordnung in ein anderes Raumgitter ist. Daher ist theoretisch auch sehr wohl der Fall denkbar, dass die Begleiterscheinung der Umwandlung, die Entmischung oder das Sichschneiden der Linien df und mp, seinen Sinn verliert, wenn nämlich die Linien df mit der Achse At zusammenfällt, wenn der Kristall also nur aus einer Molekülart aufgebaut ist.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 75 (1911) und Kristallisieren und Schmelzen S. 109.

[2]) Loc. cit

2. Konzentrationsänderungen bei der Kristallisation der Glieder einer Kristallgruppe (Monotropie).

Das Schmelzdiagramm selbst, Fig. 2, kann in diesem Falle dem der Fig. 1 ganz ähnlich sein. Denn nicht durch die Verschiedenheit der beiden Schmelzdiagramme, über die man ja auch nichts aussagen kann, unterscheiden sich die beiden Fälle, sondern dadurch, dass im ersten Falle nur eine Kristallart, im zweiten zwei Kristallarten aus der realisierbaren Flüssigkeit kristallisieren. Der Kristallisation zweier Kristallarten A und A' müssen aber zwei Schmelzkurven entsprechen, die der stabilern Kristallart ac und die der instabilern Kristallart $a'c'$. Die Konzentration der gesättigten Mischkristalle d und d' werden sich voneinander unterscheiden, und die Linien df und $d'f'$, welche die Zusammensetzung der gesättigten Mischkristalle der A- und A'-Reihe angeben, werden einen verschiedenen Verlauf haben.

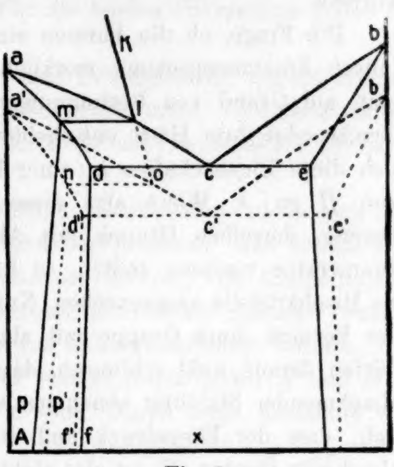


Fig. 2.

Wenn die Linie Kl, welche die Zusammensetzung der realisierbaren Flüssigkeit angibt, die Schmelzkurve von A im Punkte l schneidet, so kristallisieren die Mischkristalle m. Die Kristallisation wird bei der Temperatur ihres Beginns zu Ende verlaufen, wenn B sich mit hinreichender Geschwindigkeit in A umwandelt. Die Zusammensetzung des Mischkristalls m möge sich bei seiner Abkühlung auf der Linie mp ändern. Ausser dem stabilsten Mischkristall m der A-Reihe können sich aus diesen Flüssigkeitsgemischen noch andere kristallographisch und thermisch unterschiedene, weniger stabile Mischkristalle der A'-Reihe bilden, hierzu ist vor allem eine Unterkühlung der Schmelze l notwendig. Wird bei sinkender Temperatur der Punkt o erreicht, so scheidet sich der Mischkristall n der instabilen A'-Reihe aus, und schliesslich wird bei Wärmeentziehung die Schmelze o, bei konstanter Temperatur als instabilere Form von der Zusammensetzung n, kristallisieren.

Die Verschiedenheit der beiden Mischkristalle m und n ist aber weniger durch ihre verschiedene Molekularzusammensetzung als durch die Verschiedenheit ihrer Raumgitter bedingt, denn es können die Punkte m und n auch bei derselben Konzentration x liegen.

Wenn aus der betreffenden Flüssigkeit nur eine einzige Molekülart bei der Kristallisation sich ausscheidet, so bleibt die Möglichkeit, dass dieselbe Molekülart verschiedene Raumgitter besetzen kann, bestehen, und damit auch die Möglichkeit der Bildung verschiedener Formen.

Die Frage, ob die Formen einer Kristallgruppe sich betreffs ihrer innern Zusammensetzung merklich voneinander unterscheiden, könnte man auf Grund von Bestimmungen ihrer Druckfestigkeit, ihres Fliessdrucks oder ihrer Härte entscheiden. Nach Kurnakow[1]) wachsen nämlich diese Eigenschaften in einer Reihe von Mischkristallen bei Zusatz von B zu A. Wenn also diese Eigenschaften in einer Reihe von Formen derselben Gruppe mit Abnahme der Stabilität bei derselben Temperatur wachsen sollten, so hätte man allen Grund, diese Formen als Mischkristalle anzusprechen. Nun wissen wir aber, dass die Volumina der Formen einer Gruppe mit abnehmender Stabilität zunehmen, und dürfen daraus wohl schliessen, dass der innere Druck der Formen mit abnehmender Stabilität abnehmen wird. Daher ist es auch wahrscheinlich, dass der Fliessdruck und die Härte mit abnehmender Stabilität abnehmen werden. Es ist also nicht wahrscheinlich, dass sich die Formen einer Gruppe allgemein wie Mischkristalle mit wachsendem Gehalt der einen Komponente verhalten werden.

Nach der ältern Theorie des Polymorphismus (A. Smits, loc. cit. Fig. 2a, S. 424) kristallisieren zwei Kristalle derselben Gruppe (Monotropie) aus ihren Schmelzen als A- und B-reiche Mischkristalle. Ihrer Molekularzusammensetzung nach sind sie also voneinander ebenso verschieden, wie zwei Kristalle verschiedener Gruppen (Enantiotropie). Die ältere Theorie steht also dem Erfahrungssatze, dass aus normalen Flüssigkeiten sich nur die einander ähnlichen Glieder einer Gruppe bilden, fremd gegenüber, indem sie einen Grund für diese Erfahrung nicht angeben kann. Auch das Auftreten von drei und mehr monotropen Formen dürfte, wenn wir A. Smits folgen würden, Schwierigkeiten bereiten, denn man würde dann zum Schluss kommen, dass zwei Formen hauptsächlich aus einer und eine aus einer andern Molekülart bestehen, obwohl sie, ihren Eigenschaften nach zu urteilen, aus ein und derselben Molekülart bestehen. Noch schwieriger würden sich die Verhältnisse bei der Behandlung je zweier Formen zweier Gruppen gestalten. Auch die Tatsache, dass die Schmelzpunkte der Formen einer Gruppe häufig wenig verschieden sind, ist vom Standpunkte A. Smits nicht ohne Zwang zu verstehen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **60**, 26 (1908).

3. **Die Kristallisation verschiedener Kristallgruppen aus associierten Flüssigkeiten bei Änderung des Drucks.**

In den Figg. 3 und 4 sind für zwei associierte Stoffe, bestehend aus zwei Molekülarten A und B verschiedenen spezifischen Volumens die x-p-T-Diagramme gezeichnet. Für die beiden Diagramme gelten folgende gemeinsame Annahmen:

1. Die beiden nicht realisierbaren Flüssigkeiten, welche nur aus je einer Molekülart bestehen, kristallisieren unter Volumkontraktion, infolge dessen würden ihre Schmelzkurven mit wachsendem Druck zu höhern Temperaturen ansteigen.

2. Aus den Mischungen der beiden Molekülarten bilden sich Kristalle, die nur aus einer einzigen Molekülart bestehen. Man könnte auch diese Vereinfachung fallen lassen und die Bildung von Mischkristallen annehmen. Dadurch würde im wesentlichen nichts geändert werden, nur das Diagramm selbst würde etwas unübersichtlicher werden.

3. Die Umwandlungswärme der beiden Molekülarten A und B ineinander möge verschwindend klein sein. Durch diese Annahme wird das innere Gleichgewicht von der Temperatur unabhängig und dadurch die Beziehung der Kurve innerer Zusammensetzung zur realen Schmelzkurve besonders einfach.

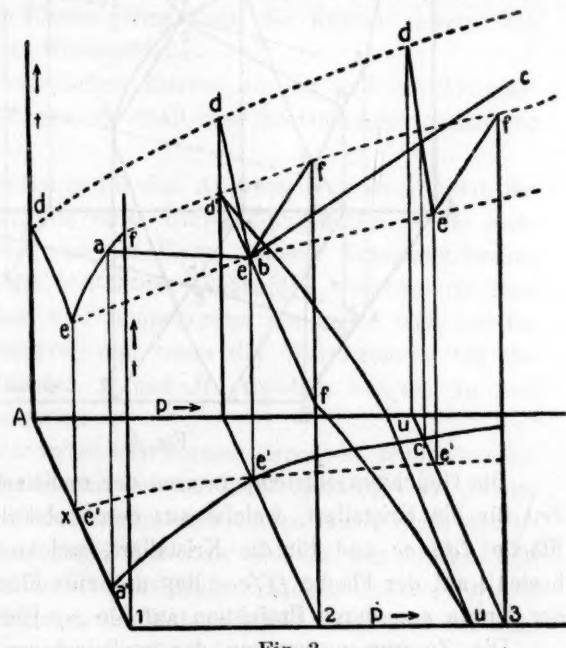


Fig. 3.

Beide Diagramme unterscheiden sich betreffs folgender Annahme. Für Fig. 3 ist die Annahme gemacht, dass sowohl ein Zusatz von B zu der mit den Kristallen A im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeit die Gleichgewichtstemperatur erniedrigt als auch ein Zusatz von A zur Flüssigkeit mit den Kristallen von B. Für Fig. 4 ist aber die Annahme gemacht, dass ein Zusatz von B sowohl die Gleichgewichtstemperaturen

der Schmelzen mit den Kristallen aus *A* als auch mit den aus *B* erniedrigt. Die Fläche, auf der sich die Kristalle einer dritten Molekülart *C* ausscheiden, und die mit wachsendem Gehalt an *B* zu tiefern Temperaturen fällt, und die Fläche *eeefff* in der Kurve *fff* schneidet, ist vorgelassen, um durch sie nicht die Fläche *eeefff* zum Teil zu verdecken. In diesem Falle würden bei Temperatursteigerung die Kristalle *B* sich in den Schmelzen, die *A*-reicher sind als die durch die Linie *e'e'e'* dargestellten, in *A*-Kristalle mit oder ohne Beteiligung der Schmelzen bei den Temperaturen der Kurve *eee* umwandeln.

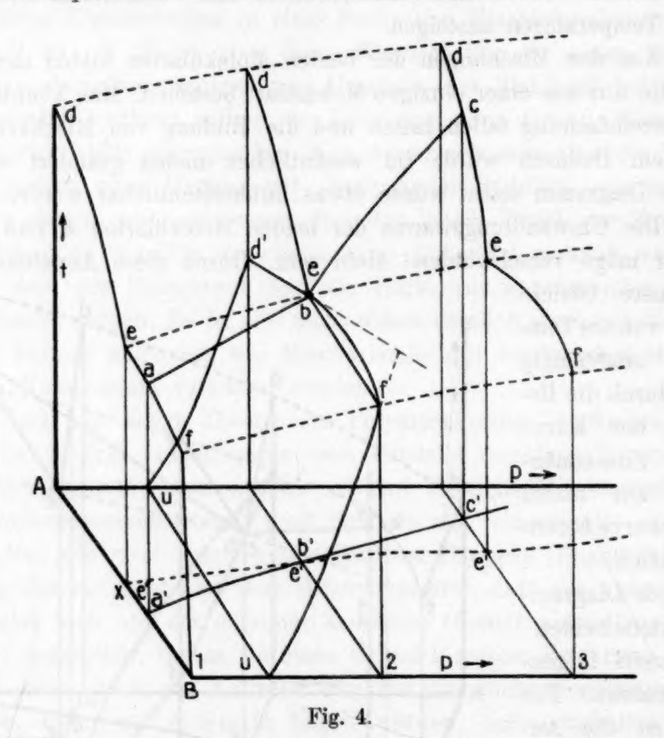


Fig. 4.

Die Gleichgewichtstemperaturen der realisierbaren Mischungen werden für die Kristallart, welche aus den Molekülen *A* besteht, auf die Fläche *dddeee* und für die Kristallart, welche aus den Molekülen *B* besteht, auf der Fläche *fffeee* liegen. Beide Flächen schneiden sich in der Kurve *eee*, deren Projektion auf die *x*-*p*-Ebene die Kurve *e'e'e'* ist.

Die Zusammensetzungen der realisierbaren flüssigen Mischungen werden durch die Kurve *a'b'c'* in der *x*-*p*-Ebene dargestellt. Diese Kurve muss immer in der Weise verlaufen, dass die Konzentration der Molekülart grössern Volumens mit steigendem Druck abnimmt. Um nun die

Schmelzkurve der realisierbaren Flüssigkeitsgemische zu finden, hat man auf der Linie $a'b'c'$, wenn unserer Annahme gemäss die Umwandlungswärme von A in B gleich Null ist, Senkrechte zur x-p-Ebene zu errichten. Wenn aber die Umwandlungswärme einen merklichen Wert hat, so hat man in den x-T-Ebenen Linien zu ziehen, welche die innere Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur darstellen. Die Schnittpunkte der Senkrechten oder dieser Linien mit den beiden Flächen $dddeee$ und $fffeee$ geben den Verlauf der Schmelzkurven ab und bc im xpt-Diagramm. Der Punkt b ist der Tripelpunkt, in dem die Flüssigkeit mit den beiden Kristallarten A und B im Gleichgewicht ist, dieser Punkt berührt die Zylinderfläche $d'fuu$, welche im xpt-Diagramm die Umwandlungskurve darstellt. Wenn im Punkte b mit der Flüssigkeit zwei Kristallarten, die nur aus einer Molekülart A, resp. B aufgebaut sind, sich im Gleichgewicht befinden, so verlaufen die Kurven $d'u$ und fu in den p-t-Ebenen, wenn aber die beiden Kristalle Mischkristalle der Molekülarten A und B, resp. B und A sind, so verlaufen sie als Grenzen der Zylinderebene im xpt-Raum, die Projektionen der Kurven $d'u$ und fu auf die x-p-Ebene geben dann die Kurven innerer Zusammensetzung der beiden Mischkristalle.

Projiziert man die räumlichen Kurven ab, bc und die Zylinderfläche $d'fuu$ auf die p-t-Ebene, so erhält man die Gleichgewichtskurven im p-t-Diagramm.

Die notwendige Bedingung für das Auftreten von zwei Ästen der Schmelzkurve und damit auch einer Umwandlungskurve ist das Sichschneiden der Kurve $e'e'e'$ und der Kurve innerer Zusammensetzung der Flüssigkeit $a'b'c'$ in der x-p-Ebene. Schneiden können sich diese beiden Kurven bei Drucken und Temperaturen des ersten oder zweiten Quadranten der Schmelzkurve, und wenn die Wärmetönung bei der Umwandlung der Molekülarten A und B erheblich ist, erst in dem dritten oder vierten Quadranten.

Die Schmelzkurven der instabilern Formen derselben Gruppe müssen in ihren ersten beiden Quadranten bei tiefern Temperaturen als die der stabilern Formen verlaufen und dürfen sich untereinander nicht schneiden[1]). Entsprechend dieser Regel hat man sich in den beiden Diagrammen Fig. 3 und 4 unterhalb den Flächen $dddeee$ und $eeefff$ zwei zu diesen fast parallele Flächen, die sich in einer der Kurve eee analogen Kurve schneiden, zu denken. Projiziert man die Kurve innerer Zusammensetzung der realisierbaren Flüssigkeit $a'b'c'$ auf diese beiden

[1]) Göttinger Nachrichten 1911, 329 und Ann. d. Physik [4] 40 (1913).

Flächen, so erhält man die Schmelzkurven der beiden instabilen Formen, welche in andern Raumgittern als die stabilern beiden Formen von den Molekülarten A und B aufgebaut werden. Den Schnittpunkt der beiden Schmelzkurven der instabilern Formen berührt wieder eine Zylinderfläche, deren Projektion auf die p-t-Ebene die Umwandlungskurve der beiden instabilern Formen ist.

Das Diagramm Fig. 3 wird an das des Wassers und das Diagramm Fig. 4 an das des Phenols erinnern.

Wenn die Projektion der Kurve innerer Zusammensetzung schon bei kleinem Druck auf die Fläche des Beginns der Kristallisation der Molekülart mit kleinerem Volumen fällt, so wird die betreffende associierte Flüssigkeit nur in einer Formgruppe kristallisieren. Wenn also eine Flüssigkeit schon bei kleinen Drucken wenig Moleküle grössern Volumens enthält, und diese sich bei kleinen Drucken nicht kristallbildend betätigen, so ist das Auftreten einer neuen Kristallgruppe bei höhern Drucken unmöglich. Wenn aber eine Flüssigkeit arm an Molekülen kleinern Volumens ist, so kann sehr wohl bei höhern Drucken eine neue Kristallgruppe auftreten. Da die Methoden zur Bestimmung der molekularen Zusammensetzung von Flüssigkeiten noch viel zu wünschen übrig lassen, und speziell nicht die Frage zu entscheiden erlauben, ob eine Flüssigkeit kleine Mengen einer Molekülart kleinern Volumens enthält, so kann man immerhin bei Flüssigkeiten, die fast oder ganz normal erscheinen, doch noch bei sehr hohen Drucken auf neue Kristallgruppen stossen, deren Auffindung uns über das Vorhandensein von Molekülarten kleinen Volumens in scheinbar normalen Flüssigkeiten belehren würde.

4. Übertragung der Kennzeichen der Association auf Kristalle.

Das Kennzeichen der Association von Flüssigkeiten, das sich aus den Zustandsdiagrammen ableiten lässt, ist in der Art der Abgrenzung des Zustandsfeldes der Flüssigkeit nach den anisotropen Phasen hin zu erblicken. Wenn das Zustandsfeld der Flüssigkeit durch mehr als eine Gleichgewichtskurve stabiler Zustände von dem des Anisotropen getrennt wird, so ist die Flüssigkeit associiert, wenn nur eine Gleichgewichtskurve stabiler Zustände das Feld des Anisotropen begrenzt, so kann die Flüssigkeit normal, aber auch associiert sein. Dementsprechend darf man eine Kristallart, deren Zustandsfeld zu tiefern Temperaturen hin durch zwei Gleichgewichtskurven von denen zweier andern Kristallarten getrennt ist, als einen Mischkristall ansprechen, während bei Begrenzung durch eine Gleichgewichtskurve der betreffende Kristall wahr-

scheinlich nur aus einer Molekülart aufgebaut ist, aber auch ein Mischkristall sein kann.

Drei Beispiele sollen die Anwendung dieses Satzes beleuchten.

1. Das Zustandsfeld des gelbroten, regulären Jodsilbers[1]) wird durch eine Schmelzkurve *ab* (Fig. 5) und durch die beiden Umwandlungskurven *cd* und *de* begrenzt. Da das Zustandsfeld des regulären Jodsilbers II nach tiefern Temperaturen hin von den beiden Gleichgewichtskurven *cd* und *de* begrenzt wird, so ist dasselbe als Mischkristall zweier Molekülarten verschiedenen Volumens aufzufassen. Dass die Kristallarten der Zustandsfelder I und II nur aus einer Molekülart aufgebaut sind, kann auf Grund des Zustandsdiagramms nicht behauptet werden; Abnormitäten bei ihrer gegenseitigen Umwandlung machen es aber wahrscheinlich, dass auch diese Kristallarten Mischkristalle sind.

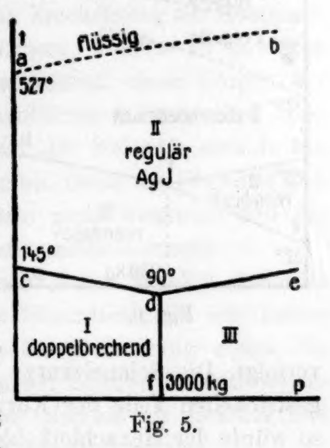


Fig. 5.

2. Im Zustandsdiagramm des Ammoniumnitrats Fig. 6 sind die Umwandlungskurven *ef*, *fg* und *hf* bestimmt worden[2]). Die Schmelzkurve *ab* und die Umwandlungskurve *cd* sind ihrem Verlaufe nach unbestimmt. Dass die reguläre Kristallart I ein Zustandsfeld besitzt, das nach tiefern Temperaturen von zwei Gleichgewichtskurven begrenzt wird, ist wahrscheinlich, sicher festgestellt ist das für das Zustandsfeld II der rhomboedrischen Form. Diese muss also als Mischkristall aus zwei Molekülarten verschiedenen Volumens aufgebaut sein. Das Zustandsfeld der Form III ist nach tiefern Temperaturen hin nur durch eine Gleichgewichtskurve begrenzt, diese Form könnte also aus nur einer Molekülart bestehen. Für die Form IV könnte das Zustandsfeld nach tiefern Temperaturen hin ebenfalls durch zwei Umwandlungskurven begrenzt sein, da bei -15^0 und $p = 0$ noch ein Umwandlungspunkt aufzutreten scheint.

3. Der Hexachlorkohlenstoff[3]) hat dagegen ein Zustandsdiagramm, das die Annahme der Existenz von Mischkristallen für keine der drei bekannten Formen fordert. In Fig. 7 sind die beiden Umwandlungskurven, die mit steigendem Druck merklich divergieren, bis 2000 kg

[1]) Kristallisieren und Schmelzen S. 302; Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 733 (1911).
[2]) Kristallisieren und Schmelzen S. 299.
[3]) Kristallisieren und Schmelzen S. 298.

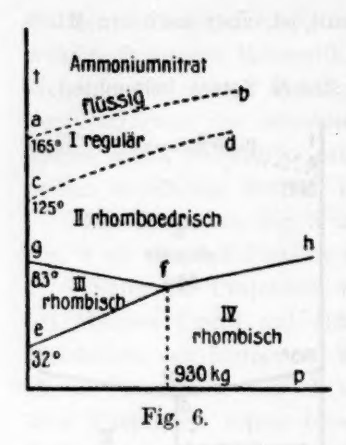


Fig. 6.

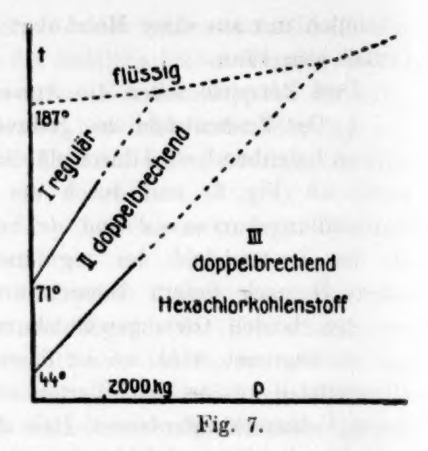


Fig. 7.

verfolgt. Die Schmelzkurve selbst ist nicht verfolgt worden. Wenn die gestrichelten Teile der Kurven ungefähr der Wirklichkeit entsprechen, so würde der Hexachlorkohlenstoff im flüssigen Zustande eine Mischung von drei Molekülarten bilden, welche bei ihrer Kristallisation drei Raumgitter besetzen. Die Bildung von Mischkristallen braucht in diesem Falle bei keiner der drei Kristallarten einzutreten, da das Zustandsfeld jeder der drei Kristallarten zu tiefern Temperaturen hin nur von einer Gleichgewichtskurve begrenzt wird.

5. Der die Bildung von Kristallen und ihre Umwandlung führende Prozess.

Die Herstellung und Erhaltung des innern Gleichgewichts, die zur Kristallisation einer bestimmten Kristallart notwendig sind, sowie die Herstellung der hierzu erforderlichen Werte von p und T reichen aber nicht hin, um den Prozess der Kristallisation einzuleiten, sie sind nur Vorbedingungen, welche erfüllt sein müssen, damit die Kristallisation überhaupt eintreten kann. Ob die Kristallisation nach Erfüllung der Vorbedingungen wirklich eintritt, oder ob sie ausbleibt, darüber entscheidet das Einsetzen eines andern Vorgangs, dessen Existenz man auf Grund folgender Tatsachen einsieht.

Bekanntlich tritt die Kristallisation, wenn die Flüssigkeit in das Zustandsfeld anisotroper Zustände gebracht wird, in der Regel nicht ein, die Flüssigkeiten lassen sich mehr oder weniger unterkühlen, ja es existiert ein chemisch wohl definierter Stoff, das Borsäureanhydrid, welches bisher nur in isotropen Zuständen bekannt ist.

Man darf also sagen, dass, obwohl alle Bedingungen für die Kri-

stallisation erfüllt sind, dieselbe doch nicht einzutreten braucht. Bringt man aber in die unterkühlte Flüssigkeit eine kleine Menge eines Kristalls, der sich aus der Flüssigkeit bilden kann, so tritt die Kristallisation ein. Diese Impfwirkung erinnert an die Erscheinung der Resonanz. Bringt man in ein System von vielen Körpern, welche zu gewissen Schwingungen befähigt sind, aber andere ausführen, einen Körper, der die Schwingungen, welche die andern auszuführen befähigt sind, ausführt, so teilen diese sich allen mit. Damit die Moleküle sich in ein Raumgitter einzuordnen befähigt werden, muss ihnen ein Zustand mitgeteilt werden, den sie in isotropen Phasen nicht besitzen, und der von selbst sich bei vielen Stoffen nur relativ selten herstellt.

Hat sich in der unterkühlten Schmelze in einem Molekül derselben zufällig der Zustand, der das Molekül zur Einordnung in ein Raumgitter befähigt, hergestellt, so pflanzt sich die Herstellung dieses Zustandes mit der Geschwindigkeit der maximalen linearen Kristallisationsgeschwindigkeit nach allen Seiten hin von Molekül zu Molekül fort, indem die Einordnung der Moleküle ins Raumgitter erfolgt.

Die Herstellung des Zustands, der das Molekül zur Einordnung in ein Raumgitter befähigt, ruft im Molekül wesentliche Änderungen seiner Eigenschaften hervor; ein Teil der skalaren Eigenschaften wird vektoriell, aber auch die skalar bleibenden Eigenschaften, das Molekularvolumen und der Energieinhalt ändern sich, und zwar nimmt das Molekularvolumen sehr wenig zu, der Energieinhalt aber ab, offenbar weil ein Teil der Schwingungen des Moleküls aufgehoben wird.

C. Die thermischen Kennzeichen der Formen einer thermodynamischen Kristallgruppe.

Mit Hilfe der Flächen des thermodynamischen Potentials, der ζ-Flächen, kann man für die Schmelz- und Umwandlungspunkte der Formen einer thermodynamischen Gruppe zu Regeln über den Zusammenhang der Reihenfolge der Stabilitäten, der Umwandlungsfähigkeit und der Reihenfolge der Schmelz- und Umwandlungspunkte gelangen, welche in praxi die Entscheidung über die Zugehörigkeit einer Form zu einer thermodynamischen Gruppe zulassen. Zu demselben Zweck können auch die Volumbeziehungen und die Schmelz- und Umwandlungswärmen herangezogen werden und, wie wir sehen werden, auch die Richtungen der Schmelz- und Umwandlungskurven. Auf diese Regeln ist zum Teil schon in der Thermodynamik der Einstoffsysteme II[1])

---

[1]) Göttinger Nachrichten 1911, 325; Ann. d. Physik [4] 40 (1913).

hingewiesen, auf diese Arbeit beziehen sich auch die Hinweise im Text. Da aber diese Regeln die Grundlage der Molekulargewichtsbestimmung anisotroper Phasen bilden, so ist wohl ihre übersichtliche Zusammenstellung gerechtfertigt.

1. Die Reihenfolge der Stabilitäten und der Schmelz- und Umwandlungspunkte.

Ausgehend von der Definition des Begriffes der thermodynamischen Kristallgruppe, dass die ζ-Flächen ihrer Glieder sich untereinander nicht schneiden, kommt man auf folgenden Wegen zu Beziehungen zwischen den Stabilitäten und den Schmelzkurven der Formen einer Gruppe.

Die ζ-Flächen der Formen einer Gruppe schneiden die ζ-Fläche isotroper Zustände in einer Reihe von räumlichen Kurven, die in der Richtung zu wachsenden ζ-Werten sich in der Reihenfolge abnehmender Stabilitäten folgen; die Projektionen dieser räumlichen Schnittkurven auf die p-T-Ebene, die Schmelzkurven, umschliessen einander in der Reihenfolge ihrer Stabilitäten, indem die Schmelzkurve der instabilsten Form von der Schmelzkurve der stabilern umschlossen wird (l. c. 328).

Hieraus folgen für die Schmelzpunkte bei gleichem Druck und für die Schmelzdrucke bei gleicher Temperatur folgende Regeln.

Der Vollständigkeit wegen denken wir uns die Zustandsfelder der Formen 3, 3′ und 3″, deren Stabilität mit zunehmender Strichelung abnimmt, vollständig von der Schmelzkurve umgrenzt. Durch die Punkte der Schmelzkurve der instabilsten Form 3″, an denen die Tangenten parallel der p-Achse, bzw. parallel der T-Achse sind, denken wir uns die beiden neutralen Kurven $a'' b''$ und $c'' d''$ gelegt. Man ersieht nun, dass im Druckintervall zwischen den neutralen Punkten c'' und d'' der Schmelzkurve der instabilsten Form 3″ für die Gleichgewichtstemperaturen T, T' und T'' der Formen 3, 3′ und 3″ folgende Beziehungen gelten:

oberhalb der neutralen Kurve $c'' d''$ gilt $T > T' > T''$ (1a)

und unterhalb „ „ „ „ „ $T < T' < T''$ (1b)

Bei derselben Temperatur gilt für die Schmelzdrucke p, p' und p'' der Formen 3, 3′ und 3″ im Temperaturintervall zwischen den neutralen Punkten a'' und b''

links von der neutralen Kurve $a'' b''$ $p < p' < p''$ (2a)

und rechts „ „ „ „ „ $p > p' > p''$ (2b)

Beziehungen zwischen der Reihenfolge der Stabilitäten und der Reihenfolge der Umwandlungstemperaturen oder der Umwandlungs-

drucke sind nur bei Unterscheidung der Fälle nach folgenden Kriterien aufzustellen. Man hat erstens festzustellen, ob das Zustandsfeld der betreffenden Form von dem der andern Form umschlossen wird, oder ob es dieses umschliesst, und zweitens, ob die Formen einer Gruppe mit einer und derselben Form der andern Gruppe im Gleichgewicht sind, oder ob sie mit verschiedenen Formen dieser Gruppe im Gleichgewicht sind (l. c. 331).

Die Stabilitäten der Formen zweier Gruppen sollen mit zunehmender Strichlung der Bezeichnung der Formen 3, 3′ und 3″; 4, 4′ und 4″ abnehmen, und die Glieder der Gruppe 4 immer mit derselben Form der Gruppe 3, nämlich der Form 3, im Gleichgewicht sein. Es gelten dann die Regeln:

1. Wenn das Zustandsfeld der Form 3 die der Formen 4 umschliesst, Fig. 8, so gilt für denselben Druck:

oberhalb der neutralen Kurve $c''d''$ $\quad T_{3,4} > T'_{3,4'} > T''_{3,4''}$ (3a)

und unterhalb „ „ „ „ $\quad T_{3,4} < T'_{3,4'} < T''_{3,4''}$ (3b)

und bei derselben Temperatur:

links von der neutralen Kurve $a''b''$ $\quad p_{3,4} < p'_{3,4'} < p''_{3,4''}$ (4a)

und rechts „ „ „ „ „ $\quad p_{3,4} > p'_{3,4'} > p''_{3,4''}$ (4b)

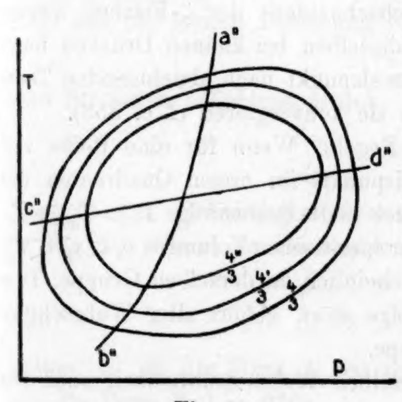


Fig. 8.

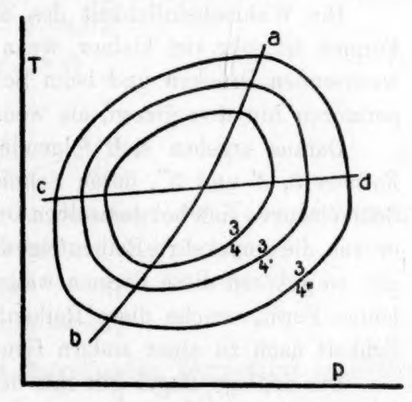


Fig. 9.

2. Wenn die Zustandsfelder der Formen 4 das der Form 3 umschliessen, so gilt für denselben Druck (Fig. 9):

oberhalb der neutralen Kurve cd $\quad T_{3,4} < T'_{3,4'} < T''_{3,4''}$ (5a)

und unterhalb „ „ „ „ $\quad T_{3,4} > T'_{3,4'} > T''_{3,4''}$ (5b)

und bei derselben Temperatur gilt:

links von der neutralen Kurve *ab* $p_{3,4} > p'_{3,4'} > p''_{3,4''}$ (6a)

und rechts „ „ „ „ „ $p_{3,4} < p'_{3,4'} < p''_{3,4''}$ (6b)

Zur Entscheidung der Frage, ob eine Reihe von abnehmenden Gleichgewichtstemperaturen im ersten Quadranten der Gleichgewichtskurve die Reihenfolge wachsender oder abnehmender Stabilitäten angibt, muss man wissen, ob das Zustandsfeld der Form 3 oder das der Form 4 bei höhern Temperaturen liegt.

Wenn die Umwandlungstemperaturen oder -drucke sich nicht auf Gleichgewichte beziehen, an denen sich eine und dieselbe Form beteiligt, so können Regeln über die Reihenfolge der Umwandlungstemperaturen oder -drucke nicht angegeben werden, denn die Umwandlungskurven verschiedener Formen zweier Gruppen können sich untereinander schneiden. Wenn ein solches Sichschneiden ohne Bildung eines Tripelpunktes eintritt, so muss aus dieser Tatsache geschlossen werden, dass sich an den beiden Gleichgewichten vier voneinander verschiedene Phasen beteiligen (l. c. 334).

2. Die Reihenfolge der Stabilitäten und die Reihenfolge der Volumina und Schmelzwärmen.

Die Wahrscheinlichkeit des Sichschneidens der ζ-Flächen zweier Formen ist sehr viel kleiner, wenn dieselben bei kleinen Drucken nach wachsenden Drucken und beim Schmelzpunkt nach abnehmenden Temperaturen hin divergieren, als wenn sie konvergieren (l. c. 353).

Daraus ergeben sich folgende Regeln. Wenn für eine Reihe von Formen 3, 3′ und 3″, deren Schmelzpunkte im ersten Quadranten der Schmelzkurve sich bei demselben Druck in die Reihenfolge $T_3 > T'_{3'} > T''_{3''}$ ordnen, die umgekehrte Reihenfolge der spezifischen Volumina $v_3 < v'_{3'} < v''_{3''}$ gilt, so gehören diese Formen wahrscheinlich zu derselben Gruppe. Diejenige Form, welche diese Reihenfolge stört, gehört aller Wahrscheinlichkeit nach zu einer andern Gruppe.

Die analoge Regel gilt mit derselben Wahrscheinlichkeit auch für die Entropien der Glieder einer Gruppe. Es wird also gelten, $\eta_3 < \eta'_{3'} < \eta''_{3''}$, wenn die Reihenfolge $T_3 > T'_{3'} > T''_{3''}$ besteht. Da für gleiche Temperaturen und Drucke man nach Reduktion der η-Werte auch schreiben kann:

$$(\eta_2 - \eta_3)\,T > (\eta_2 - \eta'_{3'})\,T > (\eta_2 - \eta''_{3''})\,T,$$

wo η_2 die Entropie der Flüssigkeit bedeutet, und $(\eta_2 - \eta_3)\,T$ gleich der Schmelzwärme R_p ist, so folgt, dass, wenn für die Schmelzpunkte die

Reihenfolge $T_3 > T'_{3'} > T''_{3''}$ gilt, für die auf die Temperatur der instabilsten Form reduzierten Schmelzwärmen die Reihenfolge:

$$R_{p,3} > R'_{p,3'} > R''_{p,3''}$$

bestehen soll.

Mit Hilfe des thermodynamischen Potentials (der ζ-Funktion) kann man über die Beziehungen der spezifischen Volumina und der Schmelzwärmen der Formen einer Gruppe zu ihren Schmelzpunkten bei gleichen Drucken nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit für ein nicht zu weites Zustandsfeld Schlüsse ziehen. Zur Erweiterung dieser Regeln muss man sich zur Einführung einer Hypothese entschliessen. Machen wir nun die Annahme, dass in jedem Zustandspunkte des Zustandsfeldes der instabilsten anisotropen Form die Reihenfolge der ζ-Werte durch die umgekehrte Reihenfolge der innern Drucke K bei $p = 0$ bestimmt wird, dass also die Instabilität der Phasen mit Abnahme der Molekularattraktion in ihnen wächst, so kann man für die isotrope Phase 2 und zwei Formen derselben Gruppe 3 und 3′ schreiben:

$$\zeta_2 > \zeta'_{3'} > \zeta_3$$

und:

$$K_2 < K'_{3'} < K_3.$$

Da der durch die Molekularattraktion bedingte Teil des innern Drucks K die Reihenfolge der Volumina und Kompressibilitäten bestimmt, so folgt aus der letzten Beziehung für $p = 0$:

$$v_2 > v'_{3'} > v_3 \tag{1}$$

und für jeden beliebigen Druck:

$$\frac{d_T v_2}{dp} > \frac{d_T v'_{3'}}{dp} > \frac{d_T v_3}{dp}. \tag{2}$$

Diese beiden Beziehungen führen zu der Lage der Volumisothermen in Fig. 10. Wenn die Flächenbeziehungen:

$$acbd > ogh - odf$$

und:

$$glKi > ogh - odf$$

gelten, so ist die Form 3′ bei der betreffenden Temperatur instabiler als die Form 3 (l. c. 350).

Man ersieht also, dass für die Formen einer thermodynamischen Gruppe bei Drucken, die kleiner sind als der des Punktes o auf der neutralen Kurve der beiden Formen, $v'_{3'} > v_3$ ist, während bei höhern Drucken $v_3 > v'_{3'}$ ist. Es kehrt sich also die Volumbeziehung der Formen einer Gruppe beim Überschreiten ihrer in bezug auf die stabilste Form neutralen Kurve um. Die Reihenfolge der Volumänderungen beim Schmelzen bleibt aber bestehen: die Volumänderung bei

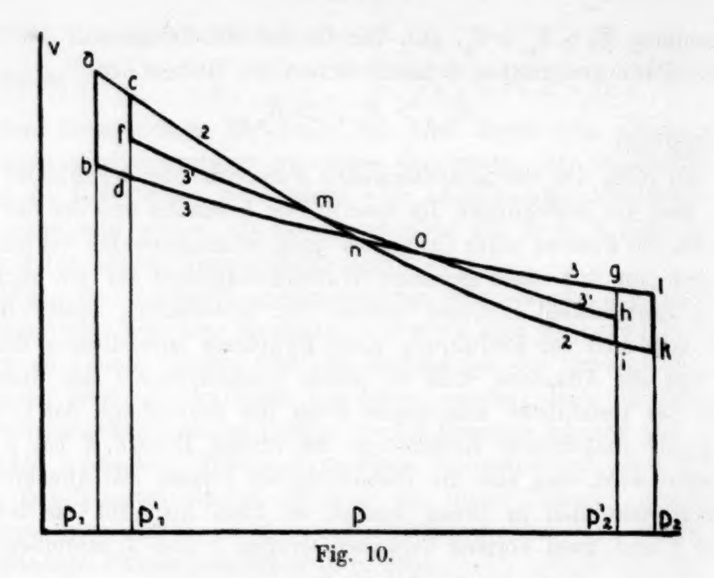


Fig. 10.

der stabilern Form ist grösser als bei der instabilern Form. Eine anschauliche Deutung dieser Beziehungen ergibt sich aus den Zustandsgleichungen für isotrope und anisotrope Körper bei kleinem Volumen. Für die Isothermen der Volumina der Schmelze, v_2, der stabilsten Kristallart, v_3, und einer weniger stabilen Kristallart, $v'_{3'}$, gelten erfahrungsgemäss die Gleichungen[1]):

$$v_2 = v_{2,p} = \infty + A_2 \frac{K_2}{K_2 + p}$$

$$v_3 = v_{3,p} = \infty + A_3 \frac{K_3}{K_3 + p}$$

$$v'_{3'} = v'_{3',p} = \infty + A'_{3'} \frac{K'_{3'}}{K'_{3'} + p},$$

in denen die Werte A Temperaturfunktionen und die Werte K, die von der Temperatur und dem Volumen unabhängige Molekularattraktion bedeuten.

Nun ist gezeigt worden (l. c.), dass, wenn die Schmelzkurven einen maximalen Schmelzpunkt bei endlichem Druck haben, die Grenzvolumina bei $p = \infty$ von Kristallen grösser sein müssen als die Grenzvolumina ihrer Schmelzen, dass also die Molekularanordnung im Kristall sperriger sein muss als die in seiner Schmelze.

Aus der Lage der Isothermen 2, 3 und 3′, Fig. 10, der die Be-

[1]) Ann. d. Physik [4] **37**, 1008 (1912).

ziehungen 1. und 2. zugrunde liegen, folgt, dass die Molekularattraktion, der innere Druck K, um so grösser ist, je stabiler die betreffende Form ist, und dass die Sperrigkeit der Molekularanordnung mit der Stabilität der Form wächst.

Im ersten Quadranten der Schmelzkurve überwiegt der Einfluss des innern Drucks K auf das Volumen die der verschiedenartigen Molekularanordnung, und deshalb ist hier die Reihenfolge der Volumina der der innern Drucke entgegengesetzt. Im zweiten Quadranten beginnt sich der Einfluss der verschiedenen Molekularanordnung geltend zu machen, und deshalb ist hier die Reihenfolge der Volumina durch die Reihenfolge der Sperrigkeit der Molekularanordnung bestimmt.

Bei einem und demselben Stoff sollte unter dem Druck des Punktes 0, Fig. 10, die Beziehung $v'_{3'} > v_3$ und über diesem Druck die Beziehung $v'_{3'} < v_3$ gelten. Unsere Erfahrung reicht aber nicht soweit, um im zweiten Quadranten der Schmelzkurve diese Beziehung zu prüfen, aber für Drucke unterhalb des Punktes 0 ist diese Beziehung durch die Erfahrung[1]) bestätigt worden.

Überträgt man die im zweiten Quadranten der Schmelzkurve geltende Beziehung auf Stoffe, die bei kleinen Drucken (schon) unter Kontraktion schmelzen, so würde man zu vermuten haben, dass beim Wasser die Volumbeziehung der Formen verschiedener Stabilität die umgekehrte der unter Dilatation schmelzenden Stoffe ist. In der Tat scheint das zuzutreffen. Das Volumen des instabilen Eises IV, das zur Gruppe des gewöhnlichen Eises I gehört, weil die Schmelzkurve des Eises IV bei Temperaturen von wenigen 0·01° unterhalb der des Eises I verläuft, ist kleiner[2]) als das des gewöhnlichen Eises I.

Für die Entropien der Formen einer Gruppe ergeben sich ähnliche Regeln. Die Erfahrung lehrt, dass bei der Umwandlung der instabilern Form in die stabilere derselben Gruppe, bei deren Kristallisation Wärme frei wird, immer Wärme frei wird, dass also bei positiven Werten der Schmelzwärmen für die Entropien der Schmelze und der Glieder einer Gruppe die Beziehung $\eta_2 > \eta''_{3''} > \eta'_{3'} > \eta_3$ gilt. In Fig. 11 sind die Entropieisobaren für die Schmelze 2 und die beiden Formen 3 und 3′ derselben Gruppe dargestellt. Wenn für die spezifischen Wärmen die Beziehung $c_{p,2} > c'_{p,3'} > c_{p,3}$ gilt, so können sich die Entropieisobaren

[1]) W. Wahl, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A. **212**, 117 (1912) u. F. Körber, Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 45 (1912).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 621—630 (1910), Seite 629 5. Zeile von unten ist statt „grösser" kleiner zu lesen.

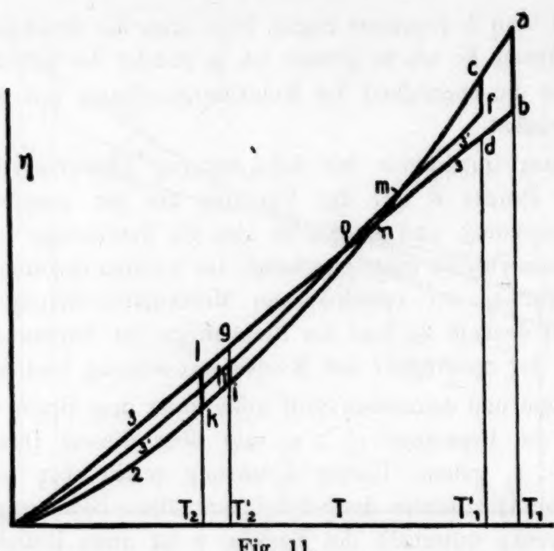


Fig. 11.

η_2, $\eta'_{3'}$ und η_3 schneiden. Es konnte ferner gezeigt werden, dass, wenn die Flächenbeziehungen (l. c. 349 u. 351):

$$abcd > odf - ogh$$

und:

$$glKi > ogh - odf$$

gelten, die Form 3′ im ganzen Temperaturintervall T_1, T_2 der Stabilität der Form 3 instabiler ist als die Form 3. Man ersieht, dass bei Temperaturen, die höher liegen als die des Punkts o, $\eta'_{3'} > \eta_3$, und dass bei Temperaturen unterhalb der des Punkts o, $\eta'_{3'} < \eta_3$. Bei der Temperatur des Punkts o würde also bei der Umwandlung von 3′ in 3 keine Wärme frei noch gebunden werden, bei höhern Temperaturen würde bei dieser Umwandlung Wärme frei und bei tiefern Temperaturen Wärme gebunden werden. Für die Schmelzwärmen der beiden Formen bei der Temperatur T'_1 ergibt sich $R_{p,3} > R'_{p,3'}$ und bei der Temperatur T'_2 $R_{p,3} < R'_{p,3'}$, die Schmelzwärmen der Formen einer Gruppe ändern also bei den obern und untern Schmelzpunkten ihre Reihenfolge nicht.

Die Kennzeichen der Zugehörigkeit einer Reihe von Formen zu einer Gruppe sind von Bedeutung, weil man nur Stücke ihrer Schmelzkurven verfolgen kann, und deshalb auch streng genommen nicht entscheiden kann, ob sich die Schmelzkurven einer Reihe von Formen schneiden werden oder einander umschliessen, wenn aber die Kennzeichen der Zugehörigkeit zu einer Gruppe für eine Reihe von Formen

zutreffen, so hat man sie zu einer thermodynamischen Gruppe zu rechnen.

Für den ersten Quadranten der Schmelzkurve der instabilsten Form sind diese Kennzeichen folgende:

Stabilitäten:	$\zeta_3 < \zeta'_{3'} < \zeta''_{3''}$,
Schmelzpunkte:	$T_3 > T'_{3'} > T''_{3''}$,
spezifische Volumina:	$v_3 < v'_{3'} < v''_{3''}$,
Kompressibilitäten:	$\frac{d_T v_3}{dp} < \frac{d_T v'_{3'}}{dp} < \frac{d_T v''_{3''}}{dp}$,
Wärmeausdehnungen:	$\frac{d_p v_3}{dT} < \frac{d_p v'_{3'}}{dT} < \frac{d_p v''_{3''}}{dT}$,
Entropien:	$\eta_3 < \eta'_{3'} < \eta''_{3''}$,
Schmelzwärmen:	$R_{p,3} > R'_{p,3'} > R''_{p,3''}$,
spezifische Wärmen:	$c_{p,3} < c'_{p,3'} < c''_{p,3''}$.

3. Die Richtungen der Schmelzkurven der Formen einer Gruppe.

Die Schmelz- und Umwandlungskurven der Formen einer Gruppe, die mit einer und derselben andern Phase im Gleichgewicht sind, schneiden sich nicht. Diese Gleichgewichtskurven brauchen aber nicht konstante Abstände in der T- oder p-Richtung zu haben, unveränderliche Abstände in beiden Richtungen wären nur bei parallelen Geraden möglich. Die Abstände in der Richtung der T-Achse können in gewissen T-Intervallen dieselben sein, während sich die Abstände in der p-Richtung ändern, und ebenso können die Abstände in der p-Richtung unveränderlich sein, während die in der T-Richtung sich ändern. Auch in beiden Richtungen können sich die Abstände der beiden Gleichgewichtskurven ändern. Im folgenden wird gezeigt werden, dass die Änderungen jener Abstände mit den Beziehungen gewisser thermischer Eigenschaften der betreffenden Formen zusammenhängen.

Für die Projektion der Schnittkurve zweier ζ-Flächen auf der p-T-Ebene ergeben sich auf folgendem Wege die bekannten Gleichungen für die Richtungen der Gleichgewichtskurven.

Für zwei ζ-Flächen gelten allgemein die Gleichungen:

$$d\zeta_2 = \frac{d_T \zeta_2}{dp}\,dp + \frac{d_p \zeta_2}{dT}\,dT,$$

$$d\zeta_3 = \frac{d_T \zeta_3}{dp}\,dp + \frac{d_p \zeta_3}{dT}\,dT.$$

Da längs der Schnittlinie der beiden ζ-Flächen die Beziehung $d\zeta_2 = d\zeta_3$

gilt, so ergibt sich für die Richtung $\frac{dT}{dp}$ der Projektion der Schnittlinie auf die p-T-Ebene die Gleichung:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\frac{d_T\zeta_2}{dp} - \frac{d_T\zeta_3}{dp}}{\frac{d_p\zeta_2}{dT} - \frac{d_p\zeta_3}{dT}},$$

und da $\frac{d_T\zeta}{dp} = v$ und $\frac{d_p\zeta}{dT} = -\eta$ ist, so folgt:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v_2 - v_3}{\eta_2 - \eta_3}.$$

Für die Schmelzkurve einer instabilern Form 3' derselben Gruppe erhält man:

$$\frac{dT'}{dp} = \frac{v_2' - v_{3'}'}{\eta_2' - \eta_{3'}'}.$$

Subtrahiert man die letzte Gleichung von der vorletzten und berücksichtigt, dass bei demselben Druck die Gleichungen:

$$v_2' = v_2 - \frac{d_p v_2}{dT}(T - T')$$

und:

$$\eta_2' = \eta_2 + \frac{d_p \eta_2}{dT}(T - T')$$

gelten, so erhält man:

$$\left[\frac{dT}{dp} - \frac{dT'}{dp}\right]_p = \frac{v_2 - v_3}{\eta_2 - \eta_3} - \frac{v_2 - \frac{d_p v_2}{dT}(T - T') - v_{3'}'}{\eta_2 - \frac{d_p \eta_2}{dT}(T - T') - \eta_{3'}'}.$$

Gleiche Abstände in der Richtung der T-Achse haben die Schmelzkurven der stabilern oder instabilern Form in Temperaturintervallen, für welche die Gleichungen:

$$v_{3'}' - v_3 = \frac{d_p v_2}{dT}(T - T') \tag{1}$$

und:

$$\eta_3 - \eta_{3'}' = \frac{d_p \eta_2}{dT}(T - T'),$$

oder:

$$\eta_2 - \eta_3 = \eta_2 - \frac{d_p \eta_2}{dT}(T - T') - \eta_{3'}',$$

oder:

$$\frac{R_{p,3}}{T} = \frac{R_{p,3'}'}{T'} \tag{2}$$

gelten.

Die Bedingungen gleicher Abstände der Schmelzkurven zweier Formen einer Gruppe in der Richtung der T-Achse sind also nach (1) und (2): erstens muss die Differenz der spezifischen Volumina beider Formen bei ihren Schmelztemperaturen T und T' gleichen Drucks gleich sein der Wärmeausdehnung der Flüssigkeit mal der Differenz der Schmelzpunkte, und zweitens müssen sich die Schmelzwärmen der beiden Formen wie die absoluten Temperaturen ihrer Schmelztemperaturen verhalten.

Wenn die linke Seite der Gleichung (1) grösser als die rechte ist, und in der Gleichung (2) die rechte grösser als die linke ist, so werden mit wachsendem Druck die Abstände der beiden Gleichgewichtskurven in der T-Richtung wachsen. Wenn dagegen die beiden umgekehrten Beziehungen gelten, so werden mit wachsendem Druck diese Abstände abnehmen. Sind aber die beiden linken Seiten der Gleichungen (1) und (2) beide kleiner oder grösser als die rechten, so kann nur bei Kenntnis der Grössen selbst in den beiden Gleichungen die Frage nach der Änderung der Abstände in der T-Richtung entschieden werden.

Die Bedingungen gleicher Abstände der beiden Schmelzkurven in der Richtung der p-Achse ergeben sich, wenn man in die Gleichungen für die Richtungen beider Gleichgewichtskurven die beiden folgenden Gleichungen einführt und dann die beiden Gleichungen subtrahiert:

$$v'_2 = v_2 + \frac{d_T v_2}{dp}(p'_{3'} - p_3),$$

$$\eta'_2 = \eta_2 + \frac{d_T \eta_2}{dp}(p'_{3'} - p_3).$$

Man erhält:

$$\left[\frac{dT}{dp} - \frac{dT'}{dp}\right]_T = \frac{v_2 - v_3}{\eta_2 - \eta_3} - \frac{v_2 + \frac{d_T v_2}{dp}(p'_{3'} - p_3) - v'_{3'}}{\eta_2 + \frac{d_T \eta_2}{dp}(p'_{3'} - p_3) - \eta'_{3'}}.$$

Die Bedingungen gleicher Abstände beider Schmelzkurven in der p-Richtung sind also:

$$v'_{3'} - v_3 = \frac{d_T v_2}{dp}(p'_{3'} - p_3) \tag{3}$$

und:

$$\eta'_{3'} - \eta_3 = \frac{d_T \eta_2}{dp}(p'_{3'} - p_3),$$

oder:

$$\eta_2 - \eta_3 = \eta_2 + \frac{d_T \eta_2}{dp}(p'_{3'} - p_3) - \eta'_{3'},$$

oder:

$$\frac{R_{p,3}}{T} = \frac{R'_{p,3'}}{T}. \tag{4}$$

Wenn die Abstände der beiden Gleichgewichtskurven in der p- oder T-Richtung sich nur wenig ändern, so kann man hieraus, streng genommen, nur schliessen, dass die Differenzen der Quotienten:

$$\frac{dT}{dp} - \frac{dT'}{dp}$$

sich in verschiedenen Punkten der Gleichgewichtskurven wenig ändern: Wenn sich die Abstände in einer der beiden Richtungen aber viel stärker als in der andern ändern, so darf man hierin einen Hinweis erblicken, dass das eine Gleichungspaar näher erfüllt ist als das andere. Dass die Abstände der beiden Gleichgewichtskurven in beiden Richtungen unveränderlich werden, ist sehr unwahrscheinlich, da für diesen Fall die Gleichungen (1), (2), (3) und (4) gleichzeitig erfüllt sein könnten, was kaum zu erwarten ist. Je weniger gekrümmt die Gleichgewichtskurven sind, um so wahrscheinlicher ist es, dass ihre Abstände in der T- und p-Richtung mit steigendem Druck wachsen, weil sie als Gleichgewichtskurven derselben Gruppe nicht konvergieren dürfen, und es unwahrscheinlich ist, dass alle 4 Gleichungen gleichzeitig erfüllt werden.

Zur Dynamik der Umlagerung: Acetchloranilid → *p*-Chloracetanilid bei Gegenwart von Säuren.

Von

A. C. D. Rivett.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 10. 12.)

Einleitung.

Das Problem der Wirkung von Neutralsalzen auf katalytische Reaktionen ist von vielen Forschern untersucht worden[1]). In allen Fällen ist der Katalysator eine Säure oder Base gewesen, und die katalytische Wirkung variierte je nach der Konzentration der Wasserstoff-, bzw. Hydroxylionen.

Die Umlagerung Acetchloranilid → *p*-Chloracetanilid:

$$C_6H_5NCl(COCH_3) \rightarrow Cl.C_6H_4.NH(COCH_3),$$

bei Gegenwart von Salzsäure, stellt eine Reaktion vor, auf welche, wie man erwarten darf, Neutralsalze irgend welchen Einfluss derselben Art ausüben, und es ist möglich, dass eine Vergleichung der Grössen des Effekts in diesem Falle und in anderen, z. B. der Hydrolyse des Äthylacetats oder der Zuckerinversion, ein Interesse für die theoretische Bedeutung der sogenannten „Neutralsalzwirkung" besitzt.

Erstens ist es aber nötig, so genau wie möglich die Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung und der Konzentration des Katalysators, Salzsäure, zu bestimmen. Die Ergebnisse einer Untersuchung werden mit diesem Zweck hier mitgeteilt, und es werden auch hier die ziemlich verwickelten Reaktionen erörtert, die in rein wässeriger Lösung und auch bei Gegenwart von Essig-, Oxal-, Trichloressig- und Schwefelsäure stattfinden.

1875 gelang es Witt[2]), Amine mittels unterchloriger Säure zu

---

[1]) Für Literaturübersicht siehe G. Poma, Medd. från K. Vet. Akads Nobelinstitut **2**, Nr. II; auch Gazzetta **41**, 1, 353 (1911).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 1226 (1875).

chlorieren: es fehlte aber in seinem Bericht irgend eine Bemerkung über die Bildung eines intermediären Moleküls vom Typus $C_6H_5 . N \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \diagdown R \end{smallmatrix}$.

Unter andern Bedingungen, nämlich mittels Chlorkalk und Salzsäure auf Acetanilid, erhielt Bender[1]) reines Acetchloranilid (G. P. 91°). Er fand, dass die Umlagerung zu *p*-Chloracetanilid sehr energisch in der Kälte durch konzentrierte Salzsäure bewirkt wurde, aber mit Wasser bei 100° fand die Umlagerung erst nach langem Erhitzen in einem geschlossenen Rohr statt. Castoro[2]) bestritt die Ergebnisse von Bender, aber ohne Recht.

Slosson[3]) stellte sowohl chlor- wie auch bromsubstituierte Verbindungen dar und wandte in der Methode die wichtige Veränderung an, dass er, anstatt Salzsäure, Kohlensäure zur unterchloriger, bzw. bromiger Säure addierte. Bei Gegenwart von stärkern Säuren geschah die Umlagerung zu schnell, besonders im Falle der Bromverbindung. Borsäure eignete sich besser als Kohlensäure.

1896 erhielten Chattaway und Evans[4]) im Dichlorbenzol durch eine Methode, die wirklich die von Witt[5]) beschriebene war, nämlich durch sukzessive Einführungen von Chlor am Stickstoffatom, Wanderung dieser Atome in den Ring und endlich Entfernung der Aminogruppen durch Diazotierung. Nach drei Jahren publizierten Chattaway und Orton[6]) eine wichtige Untersuchung über substituierte Stickstoffchloride u. a.; sie schlugen Verbesserungen in der Herstellung des Acetchloranilids vor. Es geschieht am besten, wenn man auf Acetanilid eine aus Chlorkalk und Kaliumbicarbonat hergestellte Lösung einwirken lässt. In dieser Lösung darf das Kaliumhypochlorid nicht stärker als 0·3-norm. sein. Blanksma[7]) mass die Geschwindigkeit der Umlagerung bei Gegenwart von Salzsäure in 20%iger Essigsäurelösung bei 25° und fand sie von der ersten Ordnung. Verdoppelt man die Säurekonzentration, so steigt nach Blanksma die Geschwindigkeitskonstante auf den vierfachen Wert. Mit Schwefelsäure war es unmöglich, eine Konstante zu berechnen; in Eisessigsäure- und Alkohollösung verlief die Umlagerung

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2272 (1886).
[2]) Gazzetta **28**, II, 312 (1898).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 3265 (1895).
[4]) Journ. Chem. Soc. **69**, 848 (1896).
[5]) Loc. cit.
[6]) Journ. Chem. Soc. **75**, 1050 (1899).
[7]) Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam **5**, 178 u. 359 (1902).

mit zunehmender Geschwindigkeit, und die Ursache dafür fand sich im Auftreten eines Katalysators. Einen merklich beschleunigenden Einfluss hatte das Licht.

Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstante und Konzentration der Salzsäure.

In der vorliegenden Arbeit sind die Messungen immer an wässerigen Lösungen von Chloracetanilid ausgeführt worden. Es ist ganz unnötig, eine Komplikation wegen der Gegenwart von Essigsäure anzunehmen (vgl. Blanksma). Da aber die Löslichkeit ziemlich klein ist, betragen die Anfangskonzentrationen in den Reaktionsmischungen in der Regel nur etwa 0·2 Mol/Liter. Die Bestimmung der Konzentration ist durch Titration des Jods mittels 0·02-norm. Thiosulfatlösung auszuführen, da mit Jodwasserstoff sofort die folgende Reaktion stattfindet:

$$C_6H_5.NHCl(COCH_3) + 2HJ \rightarrow C_6H_5.NH(COCH_3) + HCl + J_2.$$

Die Temperatur des Thermostats ist durchweg bei 25° konstant innerhalb 0·01° erhalten worden; natürlich aber kann es sein, dass, wenn man die reagierenden Lösungen mischt, Abweichungen viel grösser als 0·01° eintreten dürfen. Die Lösung des Acetchloranilids erhält man durch Kochen des festen Körpers (im Überschuss) mit Wasser und Filtrieren nach der Abkühlung. 200 ccm dieser Lösung mischt man mit 200 ccm Salzsäurelösung bestimmter Konzentration (beide bei 25°), und nimmt aus der Mischung jedesmal 30 ccm zum Titrieren. Als Zeitpunkt wurde der Moment halber Entleerung der Pipette in die Jodkaliumlösung, vermehrt um eine Sekunde, angenommen. Die Zeit Null ist die der ersten Messung nach dem Mischen.

Alle Flaschen waren mit „Brunswick Black“ bedeckt, um den Lichteinfluss auszuschalten. In der Tat ist dieser Einfluss unter den in diesen Messungen herrschenden Bedingungen ganz unbedeutend.

In Tabelle 1 sind die ausführlichen Daten in Lösungen, worin die Salzsäurekonzentration von 0·1351 bis 1·093 zunimmt, angeführt. Hier bedeutet k die Geschwindigkeitskonstante nach der Formel:

$$k = \frac{I}{t} \log_{10} \frac{A_0}{A_t},$$

wo A_0 der Titer bei der ersten Messung ist und A_t der nach t Minuten.

Tabelle 1.

1. $C = 0{\cdot}1351$.

t (Min.)	A	k
0	17·01	—
38·17	15·87	0·000791
68·27	14·99	0·000807
117·75	13·70	0·000800
148·25	12·94	0·000802
174·75	12·33	0·000800
219·0	11·42	0·000791
275·5	10·30	0·000791
341·8	9·15	0·000788
	Mittel	0·000796

2. $C = 0{\cdot}2702$.

t (Min.)	A	k
0	14·38	—
16·16	12·83	0·003066
26·70	11·92	0·003047
38·18	10·98	0·003071
50·22	10·06	0·003093
67·45	8·95	0·003050
79·83	8·24	0·003028
88·42	7·72	0·003056
100·8	7·12	0·003026
117·2	6·38	0·003012
	Mittel	0·003050

3. $C = 0{\cdot}3299$.

(Min.)	A	k
0	16·90	—
6·58	15·79	0·00446
15·08	14·44	0·00452
25·17	13·03	0·00449
36·67	11·51	0·00455
46·08	10·47	0·00451
58·75	9·23	0·00447
72·42	8·00	0·00449
89·83	6·69	0·00448
111·58	5·41	0·00443
	Mittel	0·00449

4. $C = 0{\cdot}4371$.

t (Min.)	A	k
0	21·98	—
5·42	19·92	0·00785
11·13	17·84	0·00814
16·88	16·06	0·00808
22·87	14·37	0·00807
28·42	13·01	0·00802
36·43	11·18	0·00806
45·17	9·57	0·00799
55·75	7·83	0·00804
66·73	6·47	0·00796
75·92	5·54	0·00788
88·72	4·40	0·00787
	Mittel	0·00800

5. $C = 0{\cdot}4797$.

t (Min.)	A	k
0	10·95	—
7·67	9·21	0·00980
11·67	8·42	0·00976
15·82	7·71	0·00963
20·20	7·00	0·00962
24·20	7·00	0·00975
28·17	5·88	0·00959
32·18	5·37	0·00962
35·58	5·02	0·00952
40·55	4·45	0·00964
44·55	4·11	0·00955
	Mittel	0·00965

6. $C = 0{\cdot}5392$.

t (Min.)	A	k
0	24·54	—
8·05	19·50	0·01241
12·27	15·49	0·01238
19·43	14·09	0·01241
73·25	12·62	0·01242
29·13	10·73	0·01233
35·50	8·95	0·01234
40·50	7·76	0·01234
45·87	6·70	0·01229
	Mittel	0·01237

Tabelle 1 (Fortsetzung).

7. $C = 0·6560$.

t (Min.)	A	k
0	19·45	—
9·24	12·93	0·01896
11·25	11·86	0·01881
14·56	10·24	0·01866
18·28	8·81	0·01862
21·23	7·72	0·01877
25·22	6·52	0·01871
29·56	5·42	0·01854
	Mittel	0·01871

8. $C = 0·8842$.

t (Min.)	A	k
0	24·31	—
1·57	21·40	[0·0353]
2·90	19·12	0·0359
4·15	17·30	0·0356
5·98	14·88	0·0357
10·55	10·23	0·0356
12·82	8·45	0·0358
15·03	6·98	0·0361
	Mittel	0·0358

9. $C = 1·093$.

t (Min.)	A	k
0	14·10	—
1·70	11·20	0·0588
3·17	9·18	0·0589
4·68	7·54	0·0581
6·20	6·17	0·0579
7·82	5·07	0·0568
9·32	4·09	0·0577
13·38	2·51	0·0560
	Mittel	0·0577

Tabelle 2 enthält in der dritten Spalte die durchschnittlichen Werte von k, und in der zweiten die entsprechenden Konzentrationen.

Tabelle 2.

Nr.	$C(HCl)$	k	$\frac{k}{C^2}$	$\frac{k}{\alpha^2 C^2}$	k'	$\frac{k'-k}{k}\cdot 100$	$\frac{k}{(1-\alpha)C}$	k''	$\frac{k''-k}{k}\cdot 100$
1	0·1351	0·000796	0·0436	0·0511	0·000730	— 8·3	0·077	0·000797	+ 0·1
2	0·2702	0·003050	0·0418	0·0527	0·00296	— 3·0	0·103	0·00306	+ 0·3
3	0·3299	0·00449	0·0413	0·0533	0·00446	— 0·7	0·113	0·00452	+ 0·7
4	0·4371	0·00800	0·0419	0·0562	0·00800	± 0	0·134	0·00795	— 0·6
5	0·4797	0·00965	0·0419	0·0573	0·00966	+ 0·1	0·139	0·00974	+ 0·9
6	0·5392	0·01237	0·0425	0·0591	0·01236	± 0	0·151	0·01234	— 0·2
7	0·6560	0·01871	0·0435	0·0629	0·01855	— 0·9	0·169	0·01883	+ 0·6
8	0·8842	0·0358	0·0458	0·0712	0·0344	— 4·0	0·204	0·0362	+ 1·1
9	0·0928	0·0577	0·0483	0·0801	0·0530	— 8·3	0·236	0·0578	+ 0·2

In der vierten Spalte der Tabelle 2 stehen Werte von $\frac{k}{C^2}$ (C = Totalkonzentration der Säure), und abgesehen von den am Anfang und Ende stehenden Werten ist eine Annäherung zu einer Übereinstimmung wahrzunehmen. Da aber der Faktor C in Wirklichkeit zwei Faktoren

umfasst, und zwar die Konzentrationen a) der undissociierten Moleküle und b) der Ionen, und da es unwahrscheinlich ist, dass beide von gleicher Wichtigkeit sind, so dürfte es nicht richtig sein, dieser Beziehung zwischen k und C^2 irgend eine rationelle Bedeutung zuzuschreiben. Also scheint es nötig, weiter für eine Erklärung der Katalyse zu suchen.

Es bestehen zwei Möglichkeiten: 1. dass die Aktivität von den Ionen $H^{\cdot}$ und Cl' abhängt, also dass k zum Produkt von deren Konzentrationen, d. h. zu $\alpha^2 C^2$, wo α den Dissociationsgrad bedeutet, proportional ist — bei verdünnten Lösungen wird αC nicht weit von C abweichen —; 2. dass die undissociierten Moleküle die Katalysatoren sind, d. h. k mit $(1 - \alpha) C$ variiert. Da bei einem starken Elektrolyten wie Salzsäure die Dissociation gar nicht in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz stattfindet, folgt es, dass 1. etwas anderes ist als 2., mit andern Worten, $\alpha^2 C^2$ gar nicht zu $(1 - \alpha C)$ proportional ist. In der fünften Spalte stehen die Werte $\frac{k}{\alpha^2 C^2}$, wo α aus den Leitfähigkeitsmessungen von Masson [citiert von Green[1]] bei 25° umgerechnet worden sind, vorausgesetzt, dass 422·5[2]) die Summe der Beweglichkeiten ($H^{\cdot} = 347$, $Cl' = 75{\cdot}5$) der Wasserstoff- und Chlorionen angibt. Der Fehler im Werte 347 für Wasserstoffion ist vielleicht weniger als 0·5 %[3]).

Der merkwürdige Gang, von 0·051 bis 0·080, ist wahrscheinlich teilweise auf Vernachlässigung einer Korrektion für die innere Reibung zurückzuführen. Vermehrt man aber alle α-Werte im Verhältnis der Viskosität (Wasser bei 25° = 1), so bleiben diese Messungen trotzdem sehr verschieden, d. h. zwischen 0·050 und 0·070.

Doch muss man wegen dieses Gangs die Vermutung einer Aktivität der Ionen nicht verwerfen. Man muss sich daran erinnern, dass bei der Rohrzuckerinversion und der Esterhydrolyse es keine einfache Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstante und Wasserstoffionenkonzentration gibt. Vor 13 Jahren hat Arrhenius[4]) gezeigt, dass man bei der Inversion die Formel:

$$k = m(a + b\,m)$$

anwenden muss, um die Beziehung zwischen k und m (Ionenkonzentration) auszudrücken. a und b sind Konstanten und das zweite Glied

[1]) Journ. Chem. Soc. **93**, 2040 (1908).
[2]) F. Kohlrausch, Sitzungsber. Akad. Wiss. 1901, 1026.
[3]) J. Kendall, Journ. Chem. Soc. **101**, 1275 (1912).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 329 (1899).

bm^2 kann als ein Mass des Effekts der Ionen (eines oder beider) auf die katalytische Aktivität der Wasserstoffionen bezeichnet werden. Dasselbe gilt nach Lundén[1]) für die Esterkatalyse. Vielleicht üben die undissociierten Moleküle kaum irgend einen Einfluss aus.

Also ist es möglich, dass im vorliegenden Falle die folgende Gleichung gilt:

$$k' = \alpha^2 C^2 (a + b\alpha C),$$

worin α den Dissociationsgrad der Salzsäure bedeutet.

Setzt man $a = 0{\cdot}0422$ und $b = 0{\cdot}037$, so erhält man die Werte in der sechsten Spalte der Tabelle 2; in der siebenten stehen die prozentischen Fehler der berechneten k-Werte gegen die gefundenen. Man sieht, dass, wenn a und b so gewählt sind, dass eine gute Übereinstimmung bei den mittlern Konzentrationen stattfindet, dann die Werte bei niedrigern und höhern sehr weit von den bestimmten abweichen, obgleich es sehr unwahrscheinlich ist, dass der Versuchsfehler grösser als 1 % einzuschätzen ist.

Die zweite Möglichkeit verlangt, dass $\frac{k}{(1-\alpha)C}$ konstant sei, aber die Ziffern in Spalte 8 stehen dieser Vermutung entgegen. Wenn man aber annimmt, dass bei den gewöhnlichen katalytischen Reaktionen die Ionen die Aktivität des Wasserstoffions beeinflussen können, so darf wohl angenommen werden, dass in irgend welcher Weise die Aktivität undissociierter Moleküle von Ionen verändert werden kann. Also dürfen wir schreiben:

$$k'' = (1-\alpha)C(A + B\alpha C).$$

Mit $A = 0{\cdot}050$ und $B = 0{\cdot}22$ erhält man die Werte in Spalte 9, und in Spalte 10 sind die prozentischen Differenzen zwischen k'' und k angeführt. Nur in einem Falle erreicht der Fehler 1 %. Solche Übereinstimmung ist sehr merkwürdig, wenn man den Versuchsfehler in der k-Bestimmung in Betracht zieht.

Man darf aber nicht versäumen, darauf hinzuweisen, wie verdächtig eine Formel mit zwei Konstanten in einer beschränkten Reihe von Messungen ist. Auch ist zu bemerken, dass in der Berechnung der α-Werte gar nicht der Einfluss der Viskosität in Betracht gezogen worden ist. Wie die Leitfähigkeit mit der Viskosität variiert, kann man nicht genau sagen. Sicher ist aber, dass ein Einfluss irgend welcher Grösse hier besteht. Es kann sein, dass, wenn man die α-Werte für Viskosität korrigiert, die Übereinstimmung in Spalte 10 teilweise wegfallen wird.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 189 (1904).

Mittlerweile scheint die Annahme erlaubt, dass bei der Umlagerung Acetchloranilid → *p*-Chloracetanilid der Katalysator der undissociierte Bruchteil der Salzsäure ist, auf dessen Aktivität die Ionen einen beschleunigenden Einfluss ausüben. Ob es sich hier um einen Effekt des Wasserstoffions oder Chlorions oder beider handelt, kann man noch nicht sagen. Hoffentlich werden Messungen des Einflusses von Chloriden und Säuren auf die Aktivität der Salzsäure später mitgeteilt werden, die vielleicht diese Frage beleuchten werden.

Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstante.

Die Geschwindigkeitskonstanten bei Gegenwart von 0·5392 äquiv. norm. Salzsäure sind bei 0, 20, 25 und 30° gemessen worden. Die ausführlichen Daten sind in Tabellen 3 und 4 angegeben. (Für 25° siehe Tabelle 1.)

Tabelle 3.

10. Temperatur 0·04°.

t (Min.)	ccm	k
0	19·99	—
13·45	19·62	0·000608
40·62	18·88	0·000613
67·03	18·18	0·000615
118·55	16·89	0·000617
145·25	16·26	0·000617
247·8	14·13	0·000608
283·8	13·39	0·000613
308·8	12·94	0·000612
339·9	12·40	0·000610
	Mittel	0·000613

11. Temperatur 19·98°.

t (Min.)	ccm	k
0	21·36	—
3·87	20·10	0·00686
8·82	18·52	0·00701
15·03	16·76	0·00700
21·97	15·00	0·00699
27·55	13·77	0·00692
33·93	12·39	0·00697
41·53	10·98	0·00696
51·32	9·42	0·00693
61·90	7·96	0·00692
69·20	7·11	0·00690
76·77	6·35	0·00686
	Mittel	0·00694

12. Temperatur 30·04°.

t (Min.)	ccm	k
0	18·90	—
3·07	16·26	0·02126
5·60	14·37	0·02130
9·53	11·80	0·02147
12·70	10·12	0·02137
15·47	8·85	0·02130
17·93	7·75	0·02158
20·47	6·87	0·02147
23·55	5·89	0·02150
26·53	5·11	0·02141
	Mittel	0·02141

Führt man auf Grund der Messungen bei 0° und 30° eine Berechnung des Temperatureinflusses aus, so ergibt sich, dass die Konstante für 10° auf den Wert 3·27 steigt. Diese Zahl ist vielleicht höher als in den meisten Fällen zu finden ist, aber gar nicht ausserordentlich hoch. Es kann wohl sein, dass eine verminderte Dissociation bei der höhern Temperatur zur Zunahme beiträgt.

Vor kurzem ist von Harcourt[1]) darauf hingewiesen worden, dass zwischen Geschwindigkeitskonstante und Temperatur T (Abs.) die Beziehung:

$$\frac{k}{T^m} = \text{konst.}$$

besteht, wo m für die Reaktion eine spezifische Konstante ist. Setzt man m gleich 34, so erhält man die Werte in der dritten Spalte in Tabelle 4. Die Übereinstimmung ist gut, da eine kleine Temperaturvariation einen ziemlich grossen Einfluss ausübt.

Tabelle 4.

T (Abs.)	k	$\frac{K}{T^{34}}\,10^{88}$
273·04	0·000613	90·3
292·98	0·00694	93·1
297·97	0·01237	93·4
303·04	0·02141	91·1

Geschwindigkeiten in reinem Wasser und gewissen Säurelösungen.

Dass Acetchloranilid gegen kochendes Wasser stabil ist, dass es aber nach langer Zeit, in einem geschlossenen Rohre mit Wasser erhitzt, sich in p-Chloracetanilid umlagert, ist schon von Bender[2]) behauptet worden. Nach Blanksma[3]) verläuft die Umlagerung bei Gegenwart von Schwefelsäure sehr langsam, und die nach der logarithmischen Formel berechneten Werte sind gar nicht konstant.

Diese Angaben (ohne Unterstützung von Versuchen) ausgenommen, scheint es, dass bis jetzt keine dynamische Untersuchung der Umlagerung, weder in reinem Wasser, noch in Lösungen mit andern Säuren als Salzsäure, ausgeführt worden ist.

Es werden hier die Ergebnisse einiger Versuche bei Gegenwart von Schwefel-, Trichloressig-, Oxal- und Essigsäure, wie auch bei reinem Wasser mitgeteilt. In jedem Fall läuft die Reaktion bei 25° so langsam, dass man nicht sehr genau arbeiten kann. Bei 60° aber ist die Geschwindigkeit zur Messung passend; daher sind alle Versuche in

[1]) Phil. Trans., A. **212**, 187 (1912).

[2]) Loc. cit.

[3]) Loc. cit.

einem Thermostat bei 60°, konstant innerhalb 0·05°, ausgeführt worden. Die Verdunstung des Wassers im Thermostat wurde mittels einer Schicht schweren Öls vermindert.

Der Thermostat stand in einem Dunkelzimmer, um Lichteinfluss auf die Reaktion zu vermeiden. Die Gefässe, in denen die Reaktion vor sich ging, waren Flaschen (R-Glas), die vorher in einem Wasserdampfstrom sechs Stunden gewaschen worden waren. Zur Vermeidung des durch die Verdunstung der Lösung beim Öffnen der Flaschen vor Titrierung bedingten Fehlers kam die von Price[1]) eingeführte Anordnung im Gebrauch. Obgleich bei jeder Säure mehrere Versuche ausgeführt worden sind, genügt es, die Einzelheiten nur bei einer Lösung in jedem Fall anzuführen, d. h. bei ungefähr $^1/_4$ äquiv. norm. Essig-, Oxal-, Trichloressig- und Schwefelsäure, und reinem Wasser. In Tabelle 5 sind die Messungen in den drei ersten Spalten zusammengefasst.

Tabelle 5.

13. Wasser.

t (Min.)	ccm	k	Zusatz
0	29·13	—	0·02
1275	20·98	0·0001119	0·26
2880	11·34	0·0001423	0·82
4005	5·83	0·0001744	—
4404	4·32	0·0001882	1·52
5431	1·36	0·0002450	2·06
5581	1·10	0·0002549	2·17
5732	0·84	0·0002686	1·99
5847	0·62	0·0002859	—
6080	0·27	—	1·74
6142	—	—	1·76
6800	—	—	0·99
7294	—	—	0·43

14. 0·262 äquiv. Essigsäure.

t (Min.)	ccm	k	Zusatz
0	28·24	—	0·06
119	27·52	0·0000936	0·12
1171	19·68	0·0001340	0·57
1817	14·99	0·0001514	1·08
3037	7·24	0·0001979	2·01
4145	2·26	0·0002646	2·43
4481	1·27	0·0003006	2·15
5413	—	—	1·39
5773	—	—	0·67
5925	—	—	0·36

15. 0·228 äquiv. Oxalsäure.

t (Min.)	ccm	k	Zusatz
0	26·08	—	0·07
39·3	24·55	0·000666	0·34
99·5	22·27	0·000689	0·54
186·5	19·17	0·000716	0·92
280	16·29	0·000730	1·00
365	13·82	0·000756	1·20
450	11·16	0·000820	1·50
557	8·68	0·000858	1·63
748	—	—	1·32
785	6·02	0·000811	—

15A. Dasselbe.

t (Min.)	Zusatz
0	0·12
59	0·40
273	0·80
554	1·35
1221	0·91
1306	0·61
1429	0·30
1537	0·10

[1]) Ofvers. K. Vet. Akad. Stockholm, Nr. 9, 932 (1899).

Tabelle 5 (Fortsetzung).

16. 0·238 äquiv. Schwefelsäure.

t (Min.)	ccm	k	Zusatz
0	23·90	—	—
20·95	22·67	0·001043	0·07
58·3	20·34	0·001201	0·24
121·2	16·85	0·001251	0·36
168·3	14·60	0·001272	0·40
218·3	12·48	0·001293	0·53
269	10·60	0·001313	0·56
332·3	8·53	0·001347	0·71
458·5	5·28	0·001431	0·86
520	4·21	0·001450	0·70
586	3·55	0·001413	0·51

17. 0·257 äquiv. Trichloressigsäure.

t (Min.)	ccm	k	Zusatz
0	25·03	—	—
19·25	23·10	0·001809	0·06
34·5	21·71	0·001792	0·17
65·5	18·99	0·001830	0·24
105	15·92	0·001871	0·32
187	10·83	0·001945	0·48
235·5	8·75	0·001938	0·58
287	7·11	0·001904	—
450·5	3·42	0·001921 ?	0·95
597	1·49	0·002053 ?	0·46
665	0·76	—	0·20

Es fällt gleich in die Augen, dass es sich hier um ein ganz anderes Phänomen handelt als bei der Salzsäurekatalyse. Die Tatsache der viel langsamern Geschwindigkeit sogar bei Schwefel- und Trichloressigsäure (die es absolut ausser Zweifel stellt, dass das Wasserstoffion allein kein Katalysator ist) ausgenommen, sind hinsichtlich der Versuche in Tabelle 5 vier merkwürdige Punkte zu erkennen.

1. Die nach der logarithmischen Formel berechneten Werte von k sind gar nicht konstant. In Fig. 1 sieht man gleich, wie diese Werte mit der Zeit variieren.

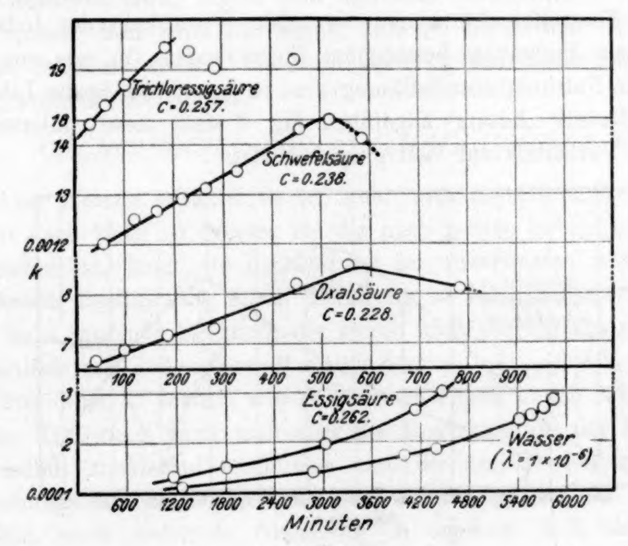


Fig. 1.

Bei Wasser gibt es eine stetige Zunahme in den k-Werten, und nach ungefähr 5000 Minuten ist die Geschwindigkeit der Zunahme bedeutend grösser als früher. Bei Essigsäure läuft die Reaktion immer schneller als beim Wasser, und die Geschwindigkeit der Zunahme ist konstanter; nach ungefähr 4000 Minuten (die Reaktion ist hier beinahe am Ende) aber ist sie deutlich grösser als am Anfang. Bei Oxalsäure sind die Messungen weniger genau (siehe 2.), und die Geschwindigkeit ist viel grösser. Wegen der geringern Genauigkeit kann man nicht mit absoluter Sicherheit sprechen, aber es steht ziemlich fest, dass um 600 Minuten die k-Werte ein Maximum erreichen und dann abnehmen. Ebenso steht es bei Schwefelsäure, die einen maximalen Wert bei 500 Minuten zeigt. Bei Trichloressigsäure gibt es auch ein Maximum, aber weniger genau festgestellt.

2. Nach der Erreichung eines Endpunktes in der Jodtitrierung kommt die Farbe des Jods (mit Stärke) zurück; langsam im Fall des Wassers und der Essigsäure, viel schneller in denen der andern Säuren. Auf diese Wiederkehr der Farbe ist die Unsicherheit in den aus den Titrierungen berechneten k-Werten zurückzuführen; besonders im spätern Teil eines Versuchs, d. h. eben wo es wünschenswert ist, genaue Messungen zu erhalten, um die scheinbaren Maxima der k-Werte zu bestimmen.

Der erste Endpunkt wurde ungefähr 1·5 Minuten nach Einführung der reagierenden Lösung in Jodkalium erreicht. Durch sukzessives Zusetzen des Thiosulfats kann man die totale Wiederkehr des Jods nach diesem ersten Endpunkte bestimmen. Diese Zusätze (in ccm von 0·02-äquiv. norm. Natriumthiosulfatlösung) sind in der vierten Spalte Tabelle 5, unter der Rubrik „Zusatz" angeführt. Fig. 2 stellt diese addierten Volumina im Verhältnis zur Zeit graphisch dar.

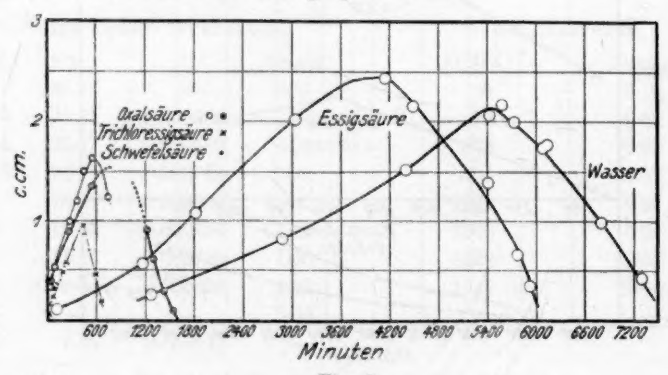


Fig. 2.

Es kann den Kurven natürlich nur qualitative Bedeutung zugeschrieben werden, wegen des bei der Bestimmung des ersten Endpunkts bedingten Versuchsfehlers. Sie stellen es aber absolut sicher, dass es sich hier um ein Maximum der Wiederkehr handelt, und auch dass, je stärker die Säure, um so niedriger die Stelle des Maximums, mit der Ausnahme, dass Wasser im Vergleich mit Essigsäure ausser der Reihe steht. Eine Erklärung dafür wird später gegeben werden.

3. Es entsteht in den Lösungen schwach purpurne Farbe, nach 100 bis 200 Minuten bei Schwefelsäure und Trichloressigsäure, 300 bei Oxalsäure, 3000 bis 4000 bei Essigsäure und noch später bei reinem Wasser. Endlich ist die Farbe hellbraun. Bei Salzsäure gab es gar keine solche Färbung am Ende der Umlagerung. Hier handelt es sich aber um eine viel kürzere Zeit.

4. Am Ende der Reaktion gibt es in der Lösung ein starkes Reduktionsmittel, das Kaliumpermanganatlösung schnell entfärbt.

Die hierin zusammengefassten Tatsachen darf man mittels der folgenden Versuchshypothese erklären. Erstens muss angenommen werden, dass die Umlagerung erst bei Gegenwart von Salzsäure stattfinden kann, und dass Acetchloranilid, soweit eine Umlagerung in Frage kommt, bei Gegenwart von reinem Wasser oder Lösungen der andern untersuchten Säuren ganz stabil ist. Sind aber diese letztern vorhanden, so findet eine langsame umkehrbare Reaktion statt, die Salzsäure liefert. Wie diese Reaktion läuft, ergibt sich aus der vorliegenden Untersuchung nicht sicher. Man kann nur sagen, dass sie umkehrbar ist und Katalysator, Salzsäure, liefert. Vielleicht kann sie durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_6H_5NCl(COCH_3) + HX \rightleftarrows C_6H_5NX(COCH_3) + HCl. \qquad (1)$$

Aber dass es wirklich so ist, steht noch nicht fest. Die Geschwindigkeit nach links ist grösser als die nach rechts. Sobald die Salzsäure entstanden ist, fängt die Umlagerung im unzersetzten Acetchloranilid an. Dessen Bestimmung durch Titrierung ist sehr erschwert durch die nach links laufende Reaktion, die gleich nach der Zersetzung des Acetchloranilids mit Jodwasserstoff stattfindet.

Aus einer so schnell wie möglich zu einem ersten Endpunkte geführten Titrierung kann man aber die Konzentration des freien Acetchloranilids annähernd bestimmen, und die nachher bis zu dauernder Entfärbung zugesetzte Thiosulfatlösung wird ungefähr den Betrag der Reaktion nach rechts in Gleichung (1) ergeben, d. h. sie wird eine direkte Messung des dargestellten Katalysators, Salzsäure, sein. Nimmt

man also an, dass diese Salzsäure durch eine langsame und umkehrbare Reaktion aus den Acetchloranilidmolekülen entsteht, und dass sie gleich bei den unzersetzten Molekülen eine Umlagerung verursachen kann, so folgt, dass die Bildung der Säure nach gewisser Zeit ein Maximum erreichen und danach der Säuregehalt der Lösung bis Null abnehmen muss. Die Kurven in Fig. 2 zeigen deutlich, dass dies der Fall ist.

Die Geschwindigkeit der Umlagerung muss ferner gleichfalls nach gewisser Zeit abnehmen, da diese erst bei Gegenwart der Salzsäure zustande kommt. Natürlich geben die k-Werte oben keine wirkliche Geschwindigkeitskonstante, nichts destoweniger deuten sie deren Variationen an.

In Fig. 1 kommt eine Andeutung eines Maximums vor; da aber der Titer des Acetchloranilids hier in der Regel klein und unsicher war, kann man die Stelle dieses Maximums nicht genau bestimmen. Aber dass es sich hier um ein Maximum handelt, ist sicher. Eben so deutlich ist es in den Fällen der Essigsäure und des Wassers, dass gar kein Maximum vorhanden ist: im Gegenteil nimmt der Koeffizient $\frac{dk}{dt}$ mit der Zeit zu. Es ist aber zu bemerken, dass die Zunahme erst stattfindet, nachdem die Reaktion bei den andern Säuren schon lange Zeit ihr Ende erreicht hat. Also kann man schliessen, dass die Ursache dafür gar nicht, oder wenigstens in sehr kleinem Grade, irgend einen Einfluss in diesen Fällen besitzt.

Nun kann man diese kontinuierliche Zunahme der Geschwindigkeit mit der Entstehung eines starken Reduktionsmittels in allen Lösungen nach langer Zeit in Verbindung bringen, wenn man annimmt, dass es sich hier um eine sehr langsame Hydrolyse des Produkts p-Chloracetanilid handelt, d. h.:

$$Cl\,.\,C_6H_5\,.\,NH(COCH_3) + HOH = HCl + HO\,.\,C_6H_5\,.\,NH(COCH_3).$$

Es wird hier noch mehr Katalysator (Salzsäure) in stetig zunehmender Konzentration gebildet, und auch ein substituiertes Aminophenol, d. h. ein Mitglied der durch starke Reduktionskräfte charakterisierten Gruppe der Aminophenole.

Was die braune Farbe der endlichen Lösung betrifft, so mag es wohl sein, dass ein Bruchteil des Aminophenols durch die in der Flasche enthaltene Luft schon oxydiert worden ist. Schwerer ist es, eine Erklärung der purpurnen Farbe zu geben, die schon bald in der Reaktion auftritt. Vielleicht kommt sie der Verbindung $C_6H_5NX\,.\,COCH_3$ zu, aber diese Vermutung scheint sehr zweifelhaft.

Es ist noch darzulegen, warum der nachträgliche Titer, d. h. der sogenannte „Zusatz“ bei den stärkern Säuren niemals so hohe Werte wie bei Essigsäure und Wasser erreicht. Sicher ist es, dass bei jenen die direkte Reaktion der Gleichung (1) schneller läuft als bei diesen, und nach den zum Erhalten des bleibenden Endpunkts nötigen Zeiten auch die umgekehrte Reaktion. Aber da 1. jene Säuren viel höhere Konzentrationen des Wasserstoffions geben als diese, und 2. mit dem dissociierten Bruchteil der Salzsäure die Geschwindigkeitskonstante wächst, so folgt, dass, da eben die Salzsäure nach der direkten Reaktion gleich entsteht, die Aktivität dieser Säure in den Lösungen, worin die Dissociation durch Wasserstoffion herabgesetzt werden kann, viel grösser sein wird. Wenn die Aktivität vom Produkt der Konzentrationen der Wasserstoff- und Chlorionen abhängt (siehe oben), steht die Sache nicht anders. Also muss die Umlagerung bei den stärkern Säuren viel schneller verlaufen, und der grössern Bildungsgeschwindigkeit der Salzsäure ungeachtet das Maximum in diesen Fällen früher erreicht werden.

Dass das Maximum bei Wasser nicht so hoch liegt wie bei Essigsäure, d. h. im Gegenteil zur oben angeführten Regel steht, ist leicht zu erklären. Nehmen wir die Zeiten, bei welchen die Zersetzung nach Gleichung (1) ebenso weit bei Essigsäure, bzw. Wasser fortgeschritten ist; da dann diese Zeit bei diesem viel länger ist als bei jener, so folgt, dass auch die Bildung von Salzsäure durch Hydrolyse in diesem Falle weiter gegangen ist. Die so entstandene Säure wirkt natürlich gegen die direkte Reaktion nach (1). So kommt es, dass die direkte Reaktion bei Essigsäure weiter läuft als bei Wasser.

Es muss erwähnt werden, dass bei Gegenwart von Trichloressigsäure die oben vorgelegte Erklärung nicht alle vorkommenden Reaktionen umfasst. Es gibt hier noch eine Nebenreaktion, die langsam Gas, also einen Druck in der Flasche entwickelt. In diesem Zusammenhange ist eine Angabe von Chattaway und Orton[1]) von Interesse. Nach diesen Autoren finden die folgenden Reaktionen statt, wenn man Acetchloranilid (vermutlich den festen Körper) mit Säuren zersetzt:

$$R.NClCOR + HOH = R.NH(COR) + HOCl,$$

$$15 HOCl = 10 HCl + 5 HClO_3 = 6 Cl_2 + 3 HClO_3 + 6 H_2O.$$

Die Ergebnisse meiner Arbeit können nach diesen Gleichungen teils erklärt werden, teils nicht.

Eine eingehende Diskussion wäre zwecklos. Herrn Professor Orme Masson spreche ich für seine Kritik meinen besten Dank aus.

[1]) Journ. Chem. Soc. 77, 134 (1900).

Zusammenfassung.

1. Die Geschwindigkeit der Umlagerung Acetchloranilid → p-Chloracetanilid ist bei 25° in wässeriger Lösung mit verschiedenen Konzentrationen von Salzsäure als Katalysator untersucht worden.

2. Es ist gezeigt worden, dass nur Salzsäure als Katalysator in dieser Reaktion wirkt.

3. Die Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstante k und Konzentration C der Säure wird am besten durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$k = (1 - \alpha) C (A + B \alpha C),$$

wo α den Dissociationsgrad bedeutet, und $A = 0{\cdot}050$, $B = 0{\cdot}22$.

4. Der Einfluss der Temperatur auf die Umlagerung ist zwischen 0 und 30° untersucht worden.

5. Die viel langsamer laufenden Reaktionen des Acetchloranilids bei Gegenwart von reinem Wasser und Lösungen von Essig-, Oxal-, Trichloressig- und Schwefelsäure sind bei 60° studiert, und versuchsweise ist eine Erklärung dafür gegeben worden.

Melbourne, Universitätslaboratorium.
September 1912.

Beitrag zur Dampfdruckkurve des festen Stickstofftetroxyds.

Von

F. Russ.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 12. 12.)

1. In einer eben erschienenen Arbeit über den Dampfdruck des Stickstofftetroxyds haben die Herren F. E. C. Scheffer und J. P. Treub[1]) auch das Temperaturgebiet von — 10·8° (Schmelzpunkt des N_2O_4) bis — 36° abwärts in den Bereich ihrer Untersuchungen gezogen. Sie finden für die feste Substanz Werte des Dampfdrucks, die mit sinkender Temperatur immer mehr von den Werten von Ph. A. Guye und G. Drouginine[2]) abweichen.

Einige kürzlich im hiesigen Laboratorium von Herrn Ernst Eberwein nach der statischen Methode unter Benutzung eines Quecksilbermanometers bei Temperaturen von — 15 bis — 40° ausgeführte Bestimmungen ergaben für den Dampfdruck des festen N_2O_4 Zahlen, die — innerhalb der beiderseitigen Versuchsfehler — mit den von Scheffer und Treub gefundenen übereinstimmen.

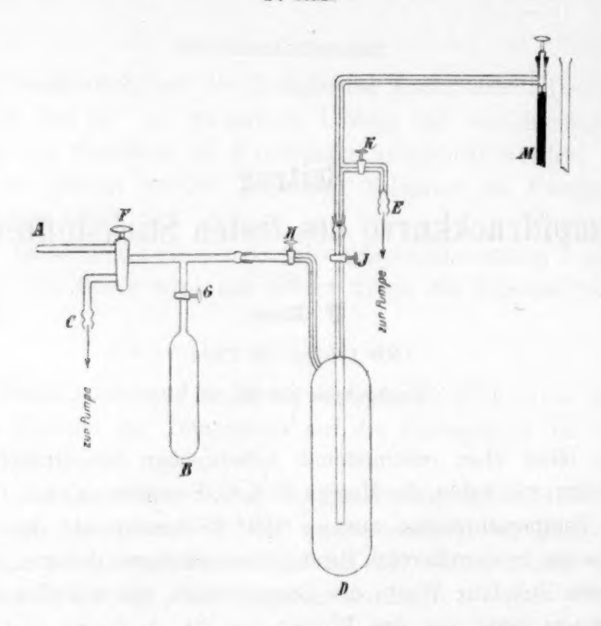
Diese Forscher haben sich ebenfalls der statischen Methode bedient und für die Druckmessung ein Glasmanometer, dessen Empfindlichkeit 1 mm betrug, verwendet. Sie heben in ihrer Arbeit ausdrücklich hervor, dass bei N_2O_4 das Arbeiten mit einem Quecksilbermanometer, bei welchem das Quecksilber zugleich Absperrungsflüssigkeit ist, ganz ausgeschlossen sei. Nachdem sich aber dasselbe bei den tiefen Temperaturen bewährt hat, erscheint es nicht überflüssig, die Versuchsanordnung, die sich aus Fig. 1 ohne weiters ergibt, und die Arbeitsweise kurz zu beschreiben.

2. Das N_2O_4 wurde durch Erhitzen von getrocknetem Bleinitrat, das mit Seesand gemischt war, im Sauerstoffstrom dargestellt, kondensiert und durch Destillation über P_2O_5 weitgehendst getrocknet. Schliess-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 308 (1912).

[2]) Ann. Chim. Phys. **8**, 496 (1910).



lich wurde es in das mit einer Gaedepumpe evakuierte Vorratsgefäss *B* kondensiert. Zur Druckmessung diente das Manometer *M*, das mit dem Dampfdruckgefäss *D* durch ein Rohr von 1 mm lichter Weite in Verbindung stand. Das Volumen von *D* betrug 342·0 ccm, der schädliche Raum 1·3 ccm. Der mit dem Gefässe *D* verbundene Manometerschenkel war durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen, in den in der Längsrichtung eine Kerbe derart eingeschnitten war, dass die Verbindung des Manometers mit dem Verbindungsrohr geöffnet oder geschlossen werden konnte. Dieser Schliff war mit Quecksilber gedichtet. Die Anordnung verfolgte den Zweck, die Quecksilberfläche des Manometers leicht reinigen zu können, ohne den Apparat auseinander nehmen zu müssen. Nach einer solchen Operation wurde durch Hahn *K* und *E* die in den schädlichen Raum eingedrungene Luft entfernt.

Zur Messung wurde eine grössere Menge N_2O_4 in *D*, das vorher evakuiert wurde, kondensiert, dann sämtliche Hähne geschlossen und *D* in ein Dewargefäss mit der entsprechenden Kältemischung eingestellt. Nach einstündigem Wärmeausgleich wurde Hahn *J* geöffnet, und die Ablesung am Manometer bei konstantem Volumen vorgenommen. Die Differenz gegenüber dem Barometerstand ergab den im Gefäss *D* herrschenden Dampfdruck. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein in die Kältemischung eingesenktes Pentanthermometer.

3. In der folgenden Tabelle 1 sind unter „Eberwein" die mit

dieser Anordnung gewonnenen Werte verzeichnet und zum Vergleich die Daten von Scheffer und Treub, resp. von Guye und Drouginine ausgeführt.

Tabelle 1.

Eberwein		*Scheffer* und *Treub*		*Guye* u. *Drouginine*	
t^0	P mm Hg	t_0	P	t^0	P
—	—	—	—	— 80	0
— 80	0	— 36	18	— 50·7	8
— 40·5	10	— 28	34	— 26	68
— 35·2	18	— 23	53	— 25·4	71
— 34·5	20	— 20	70	— 20·2	92
— 34·0	21	— 14	114	— 18	104
— 21·2	60	— 10·8	146	— 15·5	119
— 15·0	102			— 10·2	157

Die Differenzen zwischen den beiden ersten Gruppen überschreiten nicht die Versuchsfehler, die bei den Versuchen des Herrn Eberwein ± 1 mm nicht übersteigen dürften. Die Zahlenreihe von Guye und Drouginine zeigt hierzu eine mit sinkenden Temperaturen steigende Abweichung. Sie liegt sogar höher als die von Ramsay und Young[1]) einerseits, von Scheffer und Treub anderseits gegebene für flüssiges unterkühltes N_2O_4 [2]).

4. Die gemessenen Drucke werden von einem Gas ausgeübt, in welchem N_2O_4 und NO_2 im Dissociationsgleichgewicht enthalten sind, entsprechen demnach nicht dem Dampfdruck an N_2O_4. Den Dissociationsgrad x des gesättigten Dampfes berechnen Scheffer und Treub mit Hilfe des Schreberschen Ausdrucks[3]):

$$\log \frac{4x^2}{1-x^2} \cdot \frac{P}{T} = 9{\cdot}13242 - \frac{2866{\cdot}2}{T}$$

bis $T = 273 - 20$ herab.

Man kann gegen eine derartige Extrapolation der bis 0° bewährten Formel in das Gebiet der Kondensation Bedenken haben. Zur Festlegung des Sublimationsdrucks des undissociierten Tetroxyds erschien eine experimentelle Bestimmung des Dissociationsgrades erwünscht, doch konnte bei der vorliegenden Versuchsanordnung — sollten die Ver-

---

[1]) Phil. Trans. **177**, 9 (1886). Es geht erst aus der Arbeit von Scheffer und Treub hervor, dass die von Ramsay und Young gegebenen Daten zwischen — 28 und — 11° für das unterkühlte flüssige und nicht für das feste N_2O_4 gelten.

[2]) Dies lässt vermuten, dass Guye und Drouginine es vielleicht mit unterkühltem flüssigen N_2O_4 oder einen N_2O_3 haltenden Mischkörper zu tun hatten.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 665 (1897).

suchsfehler das Resultat nicht zu sehr beeinträchtigen — die Bestimmung nicht sehr unter -20^0 durchgeführt werden.

Es wurde N_2O_4 aus dem Vorratsgefäss B nach D, das evakuiert und gekühlt war, bis zu einem unterhalb des Dampfdrucks für die betreffende Temperatur liegenden Drucks einströmen gelassen. Aus der Druckablesung einerseits ($P_{\text{gem.}}$) und der nach dem Versuch titrimetrisch bestimmten N_2O_4-Menge anderseits konnte bei dem bekannten Volumen des Gefässes D der Druck P berechnet werden für den Fall, dass keine Dissociation vorliegt. Aus dem gemessenen und berechneten Drucke lässt sich der Dissociationsgrad x ermitteln.

Hier die Versuchsdaten:

$t = -21{\cdot}5^0$. $V = 342{\cdot}0$ ccm.

I.		II.	
P_{gem}	$= 54{\cdot}7$ mm Hg	$P_{\text{gem.}}$	$= 54{\cdot}0$ mm Hg
N_2O_4	$= 0{\cdot}10154$ g	N_2O_4	$= 0{\cdot}09976$ g
P	$= 50{\cdot}62$ mm Hg	P	$= 49{\cdot}76$ mm Hg
x	$= 0{\cdot}081$	x	$= 0{\cdot}085$
$x_{\text{ber.}}$	$= 0{\cdot}079$	$x_{\text{ber.}}$	$= 0{\cdot}080$

Die gefundenen Werte x stehen mit den nach Schreber gerechneten so weit in Übereinstimmung, dass die Extrapolation dieser Formel für die tiefern Temperaturen bei niedern Drucken statthaft erscheint.

5. Nunmehr lässt sich der Dampfdruck des Stickstofftetroxyds bei Kenntnis des Dissociationsgrades x aus den gemessenen Drucken, die durch $(1+x)$-Mole ausgeübt werden, nach:

$$P_{N_2O_4} = P\frac{1-x}{1+x}$$

berechnen.

Dies ist in der folgenden Tabelle 2 geschehen, in der auch die Messungen von Scheffer und Treub umgerechnet und einbezogen wurden.

Tabelle 2[1]).

T	$P_{\text{gem.}}$	x	$P_{N_2O_4}$	λ	
262·2	146	0·084	123·4	10957	
259	114	0·079	97·4		
* 258	102	0·078	87·4	10347	
253	70	0·074	60·4		10800
* 251·8	60	0·076	52	11524	
250	53	0·072	45·9		10555
245	34	0·068	29·6	10612	
* 237·8	18	0·064	15	8973	
237	18	0·060	15·9		11213
* 232·5	10	0·060	9		

[1]) Die Messungen des Herrn Eberwein sind mit einem * versehen.

6. Zur Prüfung der unter $P_{N_2O_4}$ verzeichneten Druckwerte wurde zunächst die Sublimationswärme mittels der Gleichung von Clausius[1]):

$$\lambda = 4{\cdot}571 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1}$$

berechnet. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2 unter λ verzeichnet, wobei die neben die Klammern gesetzten Werte sich auf Scheffer und Treubs, die aussenstehenden auf Eberweins umgerechnete Werte beziehen.

Berthelot und Ogier[2]) finden $\lambda_{\text{flüssig}}$ bei $+18^0$ zu 8660 kal.; Ramsay[3]) die Schmelzwärme zu 3220 kal. bei -10^0, deren Summe 11880 kal. ergibt, während das Mittel obiger Rechnungen 10850 kal. in befriedigender Übereinstimmung liefert[4]).

7. Zur weitern Überprüfung der Werte von $P_{N_2O_4}$ durch die Nernstsche Dampfdruckformel:

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4{\cdot}571\, T} + 1{\cdot}75 \log T - \frac{\varepsilon T}{4{\cdot}571} + C$$

ist λ_0 aus: $$\lambda = (\lambda_0 + 3{\cdot}5\, T - \varepsilon T^2)\left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)$$

zu berechnen. π_0, der kritische Druck, beträgt nach Scheffer und Treub 100 Atmosphären, so dass das Glied $\frac{p}{\pi_0}$ vernachlässigt werden kann.

In dem Ausdruck $\varepsilon = \frac{1}{2T}(C_{\text{fest}} - C_{\text{Gas}})$ beträgt die Molwärme C des Gases nach Schreber[5]) 12·85, während C_{fest} auf Grund der Dulong-Petitschen Regel zu 28·8 angenommen werden kann. Dies liefert für:

$$T = 248:$$
$$\varepsilon = 0{\cdot}0322$$
$$\text{und } \lambda_0 = 12000 \text{ kal.}$$

Einsetzen dieser Werte in die Dampfdruckformel führt zu:

$$\log P = -\frac{2625{\cdot}2}{T} + 1{\cdot}75 \log T - 0{\cdot}007\, T + 9{\cdot}7\,.$$

Diese Gleichung gibt die gefundenen Werte, bei Berücksichtigung der

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl., S. 64.

[2]) Landolt-Börnsteins Tabellen, 4. Aufl., S. 835.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 223 (1890).

[4]) So gibt Ramsay für die Schmelzwärme 3220 bis 3720 kal. an; Scheffer und Treub berechnen aus ihren Dampfdruckwerten λ flüssig zu 9600 kal.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie 24, 665 (1897).

Versuchsfehler von $\pm$ 1 mm, in befriedigender Weise wieder, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 3.

T	$P_{ber.}$	$P_{gef.}$
193 *	0·05	0
232·5 *	8·7	9
237	13·5	16
237·8 *	13·9	15
245	27·6	30
250	46·6	46
251·8 *	50·6	52
253	60·3	60
258 *	85·0	87
259	99·4	97
262·2	128·0	123

Wien, K. K. Staatsgewerbeschule chemisch-technischer Richtung.

Zur Theorie des osmotischen Drucks.

Von

J. J. van Laar.

(Eingegangen am 23. 12. 12.)

Aus Anlass eines Aufsatzes von Herrn Otto Stern in dieser Zeitschrift (**81**, 441 ff.) sei es mir vergönnt, kurz darauf hinzuweisen, dass schon im Jahre 1894 von mir eine theoretische Formel für den osmotischen Druck konzentrierter Lösungen hergeleitet wurde, und dass ich später wiederholte Male darauf zurückgekommen bin; das letzte Mal im Jahre 1908 (Diese Zeitschrift **64**, 629 ff.). Auch in meinen „Sechs Vorträgen" (1906) wird an verschiedenen Stellen der Gegenstand ausführlich behandelt.

In dem soeben genannten Aufsatz in der Zeitschr. f. Physik. Chemie wird Herr Stern die ganze Literatur zitiert finden, und ich brauche hier also nicht mehr darauf zurückzukommen.

Er wird alsdann sehen, dass — sowohl thermodynamisch, wie auch kinetisch — nicht die von ihm aufgestellte Formel gefunden wird, sondern eine ganz andere, nämlich die logarithmische Formel:

$$\pi = \frac{1}{v_0}\left[-RT\log(1-x) - \alpha x^2\right],$$

wo x die molekulare Konzentration der gelösten Substanz, $1-x$ die des Lösungsmittels bedeutet, und — was besonders wichtig ist — v_0 nicht das molekulare Volumen der Lösung, sondern das molekulare Volumen des reinen Lösungsmittels ist.

Ich sagte soeben: auch kinetisch. In den „Sechs Vorträgen" habe ich nämlich auf S. 20—21 die thermodynamische Herleitung durch eine entsprechende kinetische ersetzt — unter Zugrundelegung des Boltzmannschen Theorems. Die Sache ist nämlich nicht so einfach, wie Herr Stern meint, und schon vor 20 Jahren habe ich betont, warum es nicht angeht, die van der Waalssche Zustandsgleichung als direkten Ausgangspunkt zu benutzen; sei es auch, dass diese Gleichung bei der Herleitung späterhin herangezogen wird, zur Berechnung nämlich des Beeinflussungskoeffizienten α (s. u. a. „Sechs Vorträge" S. 6, 9—10, 28, 83—85, und Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 227 ff.):

$$\alpha = \frac{a_1 b_2^2 - 2a_{12} b_1 b_2 + a_2 b_1^2}{b_1^3 (1 + rx)^2},$$

oder wenn $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ ist:

$$\alpha = \frac{(b_2 \sqrt{a_1} - b_1 \sqrt{a_2})^2}{b_1^3 (1 + rx)^2},$$

wo $r = \frac{b_2}{b_1} - 1$.

Auch die von Herrn Stern aus der Vergessenheit geholte Windsche Formel (1899) geht von ähnlichen irrtümlichen Voraussetzungen aus.

Weiter will ich noch hervorheben, dass schon in meinen „Sechs Vorträgen" (1906) auf S. 28—30 ein Vergleich gemacht worden ist zwischen den Abweichungen von den idealen Gasgesetzen und dem entsprechenden Gasdruck bei gleicher Konzentration. Dabei ist (S. 29 bis 30) noch besonders der Umstand betont, dass die Abweichungen in vielen Fällen in entgegengesetzte Richtung fallen.

Bei einer normalen CO_2-Lösung ist z. B. theoretisch (mit Vernachlässigung des Gliedes mit αx^2, so dass $\pi = \frac{RT}{v_0}(x + {}^1/_2 x^2)$ gesetzt werden kann):

$$\pi = 1{\cdot}01\, RT,$$

p dagegen $= 0{\cdot}85\, RT$. Vergleiche auch einen ausführlichen Aufsatz über diesen Gegenstand in den Versl. der Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, 9. Mai 1906, S. 853—856, wo ich u. a. die logarithmische Formel an den bekannten Versuchen von Morse und Frazer verifiziert habe. So gibt die Formel für eine halbnormale Zuckerlösung $\pi = 11{\cdot}85$ (gefunden 12·08) und bei einer normalen Lösung 23·51 (gefunden 24·52). Hierbei ist wiederum das Korrektionsglied αx^2 vernachlässigt.

Wäre statt v_0 das Volumen v benutzt, so würde die Formel die stark abweichenden Zahlen 10·98, bzw. 20·36 gegeben haben.

Aus meiner Formel geht ebenfalls hervor, dass der osmotische Druck sogar bei sehr konzentrierten Lösungen noch wenig von den idealen Gasgesetzen abweicht (bei CO_2 in normaler Lösung 1·01 statt 1), was ich auf S. 30 loc. cit. denn auch ausdrücklich betont habe.

Schliesslich möchte ich noch hervorheben, dass die logarithmische Formel (freilich ohne das Korrektionsglied αx^2) schon in der Urzeit des osmotischen Drucks — ausser von mir im Jahre 1894 — auch von Duhem hergeleitet, und später im Jahre 1908 nochmals von Lewis (siehe meinen schon zitierten Aufsatz in der Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 629) wiedergefunden wurde.

Über die Geschwindigkeit der gegenseitigen Wirkung des Broms und der einwertigen, gesättigten aliphatischen Alkohole in wässeriger Lösung.

Von

Elisabeth Róna.

(Eingegangen am 17. 10. 12.)

Der Zweck meiner Abhandlung war die Prüfung der Wirkung des Broms auf die Anfangsglieder der aliphatischen Alkohole, um bestimmen zu können, nach welcher Richtung hin der Verlauf der Reaktion von der Konstitution der Alkohole, von der Zahl der Methylengruppen und von der Verzweigung der Kohlenstoffkette beeinflusst wird.

Ich habe in der Literatur die Beschreibung solcher Versuche gefunden, welche zwischen den chemischen Eigenschaften und der Konstitution der homologen Alkohole einen in Zahlen ausgedrückten Zusammenhang bestätigen.

Es sind dies die auf die Esterifikationsgeschwindigkeit der Alkohole sich beziehende Arbeit Menschutkins[1]) und die Reichers[2]), welche die Zersetzungsgeschwindigkeit behandelt, sowie Sagrebins[3]) Aufsatz über die Bildungsgeschwindigkeit des Äthers.

Diese Experimente waren jedoch nicht geeignet, die von dem Einflusse der Alkohole hervorgebrachten chemischen Veränderungen zu prüfen, denn sie bringen in ihren Versuchen auch solche Faktoren, welche die Geschwindigkeit der Reaktion ebenfalls beeinflussen. Die Geschwindigkeit der Bildung oder des Zerfalls des Esters z. B. hängt nicht allein von den Alkoholen ab, sondern von der reziproken Reaktionsgeschwindigkeit des durch den Einfluss des Wassers verursachten sich bildenden Esters.

Dabei gebrauchte Mentschutkin Benzol als Reaktionsmedium, Sagrebin hingegen ein stets wechselndes Medium, indem er als Lösungsmittel überschüssigen Alkohol verwendete.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 611 (1887).

[2]) Lieb. Ann. **228**, 281 (228).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 149 (1900).

Der Einfluss des stark verdünnten Broms auf die wässerige Lösung der Alkohole schien mir für die Erreichung des oben erwähnten Zwecks deshalb geeignet, weil die Reaktion, wie dies Stefan Bugarszky[1]) bei dem Äthylalkohol gezeigt hatte, bei gewöhnlicher Temperatur in messbarer Geschwindigkeit vor sich geht, so dass aus der in der Zeit vor sich gehenden Konzentrationsverminderung des Broms die Umwandlungsgeschwindigkeit des Alkohols zu bestimmen ist.

Gebrauchte Lösungen und experimentale Einrichtung.

Da ich meine Experimente mit verdünnten Lösungen machte, konnte ich nur mit den in Wasser löslichen Gliedern der Alkohole arbeiten, d. h. einschliesslich der primären, sekundären und tertiären Butylalkohole.

Die benutzten Präparate, die grösstenteils chemisch rein waren, stammten durchweg aus der Kahlbaumschen Fabrik. Dessen ungeachtet unterzog ich noch jene mir in grösserem Quantum zur Verfügung stehenden Glieder, deren Aldehydgehalt ich grösser gefunden, einer besondern Reinigung.

Ich unterwarf die Methyl- und Propylalkohole, unter Anwendung eines Le Bel-Henningerschen Dephlegmators, einer fraktionierten Destillation über einer Schicht von gebranntem Kalk. Einen andern Teil des Propylalkohols stellte ich aus einem Kahlbaumschen technischen Präparate her, indem ich den Alkohol acht bis zehn Tage lang auf gebranntem Kalk stehen liess und ihn sodann davon abdestillierte und zuletzt mit Anwendung desselben Le Bel-Henningerschen Apparats durch fraktionierte Destillation rektifizierte.

Auch den tertiären Butylalkohol musste ich gründlich reinigen, denn das Präparat war bei Zimmertemperatur teilweise flüssig; dann trennte ich die einzelnen Fraktionen durch Ausfrierenlassen und dann durch Schmelzen; als ich die zwischen 26 und 27° schmelzende Fraktion vom gebrannten Kalk abdestilliert hatte, bekam ich ein bei 82 bis 82·8° siedendes, bei 27° schmelzendes, in rhombischen Nadeln kristallisierendes Präparat.

Ich teile die Namen und die Konstanten der Alkohole, die ich gebrauchte, sowie diejenigen, die ich in der Literatur gefunden, in der folgenden Tabelle mit.

---

[1]) Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den chemischen Gleichgewichtszustand [Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 705 (1910)].

Tabelle 1.

Die Namen der Alkohole	Spezifisches Gewicht		Siedepunkt		Schmelzpunkt		Aldehydgehalt in %
	Die vom Verfasser gefundenen Werte	Die Angaben in der Literatur	Die vom Verfasser gefundenen Werte	Die Angaben in der Literatur	Die vom Verfasser gefundenen Werte	Die Angaben in der Literatur	
Äthylalkohol	$0{\cdot}7938_{20\cdot5^0}$	0·7890	66	66—67	flüssig	—	—
Propylalkohol	$0{\cdot}8053_{21^0}$	0·8066	97·4	97·4	„	—	0·0053
Butylalkohol	$0{\cdot}8104_{21}$	0·824	116·0	116·4	„	—	0·0210
Isobutylalkohol	$0{\cdot}8022_{21}$	0·8031	108·4	108·4	„	—	0·0320
Isopropylalkohol	$0{\cdot}7949_{21}$	0·7910	84·5	85·0	„	—	0·0320
Sekundärer Butylalkohol	$0{\cdot}8217_{21\cdot5}$	0·827	—	108·4	„	—	0·0022
Tertiärer Butylalkohol	—	0·7864	82·5	82·5	27°	27—29	—

Ich machte meine Versuche bei einer Temperatur von 25° und benutzte zur Erhaltung dieser konstanten Temperatur ein ca. 20 ccm fassendes, mit einem in konstanter gleichmässiger Bewegung sich befindlichem Rührwerk und mit einem Thermoregulator versehenen Ostwaldschen Thermostaten.

Wegen der leichten Verflüchtigung des Broms habe ich die Alkohol-Bromlösung in einem Rambergschen[1]) Gefäss gehalten.

Wie ich schon in der Einleitung erwähnte, bildete der Mechanismus des einen Gliedes der aliphatischen Alkohole, des Äthylalkohols in wässeriger Lösung unter dem Einfluss des Broms, den Gegenstand einer gründlichen Untersuchung.

Von den beiden Nachbargliedern untersuchte ich zuerst den Propylalkohol, und weil dieser zu derselben homologen Reihe gehörte, schien es mir wahrscheinlich, dass sein Mechanismus dem des Äthylalkohols analog sein müsse, deshalb stützte ich mich bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten auf die Untersuchungen Bugarszkys, deren Inhalt ich hier kurz mitteile.

Bugarszky[2]) fand, dass eine verdünnte Bromlösung den Äthylalkohol mit messbarer Geschwindigkeit zu Essigsäure oxydiert; der Verlauf der Reaktion wird aber durch Nebenreaktionen beeinflusst. Eine davon ist die mit grosser Geschwindigkeit vor sich gehende Oxydation des entstandenen Aldehyds zu Essigsäure, die andere eine in ungemein grosser Geschwindigkeit zu einem Gleichgewicht führende Reaktion, die in der Entstehung der Tribromionen und der Bromionen besteht.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 563 (1900).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 705 (1910).

Eine von der Zeit abhängige Veränderliche allein, genügt bekanntlich nicht, um den Zustand solcher von Folgewirkungen begleiteten, in Umwandlung begriffenen Systeme zu kennen. Dazu ist die Kenntnis von um so mehr Veränderlichen notwendig, je mehr Folgewirkungen die Hauptreaktion begleiten, so dass hier die beiden folgenden Differentialgleichungen Anwendung finden:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 A[\beta(B-x-y)],$$

$$\frac{dy}{dt} = k[(C+x-y)\beta(B-x-y)],$$

denn sowohl das Brom wie der Alkohol nehmen nur mit einem Molekül an der Reaktion teil.

In den beiden Gleichungen bedeutet A die mit grossem Überfluss angewandte und deshalb während der ganzen Dauer der Reaktion konstante Alkoholkonzentration, B die Anfangskonzentration des Broms, C die des Aldehyds, x die auf die Bildung des Aldehyds angewandte Menge des Broms, y die Menge des bei der Essigsäureoxydation des Aldehyds verwendeten Broms, $x-y$ die in der Menge des Aldehyds wirklich stattgefundene Zunahme.

Aus diesen beiden Differentialgleichungen geht, was das Verhältnis der zwei Umwandlungsgeschwindigkeiten betrifft, folgende Gleichung hervor:

$$\left(\frac{dy}{dt}\right):\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{k(C+x-y)}{k_1 A}.$$

Wenn wir nun das konstante Verhältnis der beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit K bezeichnen, so ist:

$$K = \frac{k}{k_1},$$

wir können also:

$$\left(\frac{dy}{dt}\right):\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{K}{A}(C+x-y)$$

schreiben.

Diese Differentialgleichung kann man durch folgenden, zwischen x und y bestehenden Zusammenhang befriedigen:

$$y = ce^{-\frac{K}{A}x} - x - \frac{A}{K} + C, \qquad \text{(a)}$$

in welcher Gleichung c die Konstante der Integration ist. Kennen wir die zur Zeit $t = t_0$ gehörenden Werte:

$$x = x_0, \quad y = y_0,$$

so ist auch der Wert von c berechenbar.

In der Anfangszeit nämlich besteht der folgende Zusammenhang:

$$y_0 = ce^{-\frac{K}{A}x} + x_0 - \frac{A}{K} + C \qquad \text{(b)}$$

und nach dem Eliminieren von c folgt aus den Gleichungen (a) und (b):

$$y = x + \left\{\frac{A}{K} - [C + (x_0 - y_0)]\right\} C^{-\frac{K}{A}(x - x_0)} - \frac{A}{K} + C.$$

Beziehen sich x und y auf das vom $t = t_0$-Moment an umgewandelte Brom, so ist:

$$x_0 = 0, \quad y_0 = 0;$$

und es nimmt der Zusammenhang zwischen x und y die folgende Form an:

$$y = x - \left(\frac{A}{K} - C\right)\left(1 - e^{-\frac{K}{A}x}\right), \qquad \text{(Ia)}$$

während uns den Wert des Verhältnisses der zwei Reaktionsgeschwindigkeiten die folgende Gleichung liefert:

$$\left(\frac{dy}{dt}\right) : \left(\frac{dx}{dt}\right) = 1 - \left(1 - \frac{KC}{A}\right) e^{-\frac{K}{A}x}. \qquad \text{(Ib)}$$

Für die Berechtigung der Gleichung (Ia) müssen wir den Wert der Konstanten K kennen, für deren Berechnung wir den sehr einfachen Grenzwert dieser transzendentalen Gleichung gebrauchen können:

$$y = x - \left(\frac{A}{K} - C\right)\left(1 - e^{-\frac{K}{A}x}\right),$$

zu welchem sie mit wachsendem x-Wert konvergiert; denn wenn der Wert des K sehr gross ist, so konvergiert $e^{-\frac{K}{A}x}$ als exponentieller Ausdruck mit wachsendem x-Wert nach 0, so dass $x - y$ nach einem gewissen x-Wert einen bestimmten, endlichen Grenzwert hat; und wenn wir diesen Grenzwert mit Δ bezeichnen, so ist:

$$\lim (x - y) = \Delta,$$

d. h. Δ bezeichnet die nach dem Ende der Reaktion erfolgte Aldehydzunahme; so ist die Grenzgestalt der Gleichung (Ia) folgendermassen zu schreiben:

$$\frac{A}{K} - C = \Delta,$$

$$K = \frac{A}{C + \Delta} = \frac{k}{k_1}.$$

Alles zusammengefasst: Sobald die Konzentration des Aldehyds den Wert $C+\Delta$ erreicht, der zur Konzentration des Aldehyds gerade in demselben Verhältnisse steht, wie die Reaktionsgeschwindigkeit des Aldehyds zu derjenigen des Alkohols, so schreiten die beiden Reaktionen mit gleicher Geschwindigkeit weiter, infolgedessen bei gleicher Zeitdauer ebensoviel Alkohol zu Aldehyd wird, als sich Aldehyd zu Essigsäure oxydiert.

Auf dem Wege der Analogie war es sehr wahrscheinlich, dass sich der Gang der Untersuchung ähnlich gestalten wird, dessen ungeachtet habe ich den ganzen Prozess einer genauen Untersuchung unterworfen.

Propylalkohol.

Mein erstes Experiment machte ich mit 2·5%-igem und 0·335 molekularem Propylalkohol und mit 0·00462 molekularen Bromlösungen. Die erste Titration wurde mit geringem Fehler nach der Vermengung der beiden Lösungen vollbracht, die weitern in regelmässigen, aufgeschriebenen Intervallen.

Die Ergebnisse dieses Experiments teile ich in der folgenden Tabelle mit.

Tabelle 2.

Seit der ersten Titration verlaufene Zeit in Minuten $t-t_0$	Die bei der Titration von 20 ccm der Bromlösung verbrauchten Mengen einer $^1/_{50}$-norm. Thiosulfatlösung T'	Konzentration des Broms in Molen $B-x$	$\frac{1}{t-t_0}\log_{10}\frac{B-x_0}{B-x}$
0	9·25	0·00462	—
90	8·02	0·00401	0·0006820
150	6·39	0·00319	0·001071
210	5·01	0·00250	0·001270
270	4·14	0·00207	0·001290
410	2·35	0·00117	0·001454
565	1·25	0·00062	0·001543

Die in der letzten Kolumne stehenden Werte dieser Tabelle sind nicht konstante, sondern mit der Zeit wachsende Werte.

Der Grund davon kann darin liegen, dass die Reaktion nicht nach dem monomolekularen Typus verläuft, darum habe ich aus den Werten einer andern Versuchsreihe die Geschwindigkeitskonstante nach der mono-, di- und trimolekularen Reaktion berechnet.

Tabelle 3.

Seit der ersten Titration verflossene Zeit in Minuten $t - t_0$	Die bei der Titrierung von 20 ccm Bromlösung verbrauchten Mengen einer $^1/_{50}$-norm. Thiosulfatlösung T'	Konzentration des Broms in Molen	$\frac{1}{t-t_0}\log_{10}\frac{c_n}{c}$	$\frac{1}{t-t_0}\cdot\frac{c_0-c}{c_0 \cdot c}$	$\frac{1}{2(t-t_0)}\cdot\frac{c_0^3-c^3}{c_0^3 \cdot c^3}$
0	6·64	0·00332	—	—	—
150	5·29	0·00264	0·000653	0·51	176
210	4·14	0·00207	0·000975	0·88	348
316	2·99	0·00149	0·001161	1·17	576
510	1·68	0·00084	0·001144	1·79	1315

Wie aus der letzten Tabelle hervorgeht, habe ich nach keiner Gleichung konstante Werte bekommen, doch hatte ich Ursache vorauszusetzen, dass die Reaktion monomolekular verläuft, und die Abweichung nur von störenden Einflüssen hervorgebracht wurde.

Diese störenden Einflüsse können durch verschiedene Ursachen hervorgebracht werden; dieselben könnten nämlich entweder von der katalytischen Wirkung irgendeines Reaktionsprodukts herrühren, oder aber es liegt die Möglichkeit vor, dass ein oder mehrere Reaktionsprodukte mit dem Brom gleichfalls in Wirkung treten, in welchem Falle wir es mit einer Reaktion mit Folgewirkung zu tun haben[1]).

Der Fall wäre so zu vergegenwärtigen, dass das Brom mit der entstandenen Bromsäure sich zu Tribromwasserstoff verbindet[2]), ein Teil des Broms inaktiviert wird, und der Verlauf der Reaktion sich verlangsamt. Ich habe aber das Gegenteil gefunden, daraus musste ich schliessen, dass ein Reaktionsprodukt eine katalytische Wirkung ausübt.

Für die Bestimmung der Ordnung solcher Reaktionen eignet sich am besten die von van 't Hoff angewandte Methode[3]), mittels welcher die Molekülzahl aus den bei verschiedenen Anfangskonzentrationen festgestellten Anfangsgeschwindigkeiten zu bestimmen ist.

Der Vorgang bezieht sich also auf ein solches Stadium, bei welchem diese störende Einwirkung entweder gar nicht oder noch in sehr geringem Masse vorhanden ist.

Diese aus der Differentialgleichung berechneten Werte der Molekülzahl ist durch folgende Formel auszudrücken:

---

[1]) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, 2. Aufl., Bd. II, Teil 1, S. 277.

[2]) Bugarszky, Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 561 (1901); **71**, 715 (1910).

[3]) Etudes de dynamique Chimique S. 108.

$$n = \frac{\log \frac{dc_1}{dt} - \log \frac{dc_2}{dt}}{\log c_1 - \log c_2},$$

und da $\frac{dc_1}{dt}$ die Geschwindigkeitskonstante bei c_1 bezeichnet, und $\frac{dc_2}{dt}$ dieselbe bei der c_2-Konzentration, so können wir der Kürze halber anstatt der Differentialquotienten v_1 und v_2 schreiben und die Gleichung wie folgt umgestalten:

$$n = \frac{\log v_1 - \log v_2}{\log c_1 - \log c_2}.$$

Meine nach dieser Methode gewonnenen Werte fasse ich in der folgenden Tabelle zusammen.

Tabelle 4.

Zahl der Versuche	Alkoholgehalt in Molen C_1	Zeit in Minuten	Die bei der Titrierung von 20 ccm des Reaktionsgemisches verbrauchten ccm einer $^1/_{20}$-norm. Thiosulfatlösung	Mittlere Konzentration in Molen C_2	v	n_1	n_2
1	0·670	0 18	20·85 15·67	0·270	0·0180	} 1·00 (1, 2)	
2	0·670	0 30	8·38 7·78	0·0101	0·0067		} 0·91 (2, 3)
3	0·258	0 20	8·89 8·72	0·0109	0·0028		

Aus dieser Tabelle geht es klar hervor, dass die Reaktion monomolekular verläuft.

Jetzt stand nur noch die Lösung der Frage aus, welches von den Reaktionsprodukten den störenden Einfluss ausübt; dabei ging ich ganz so vor wie Bugarszky, ich untersuchte die entstandenen Verbindungen, d. h. ich analysierte die Reaktionsmischung. Ich machte fünf Versuche, in welchen ich Brom auf Alkohol in verschiedenen Konzentrationen einwirken liess. Nach der vollständigen Umwandlung des Broms (wozu ungefähr ein Zeitraum von 24 Stunden nötig war) bestimmte ich in 20 ccm Lösung durch Titrieren mittels $^1/_{20}$-norm. Barytwasser die gesamte Säuremenge, ferner in ebenfalls 20 ccm Lösung die Konzentration des Bromwasserstoffs nach Volhards Methode. Der so erhaltene Wert abgezogen von der gesamten Säuremenge ergibt die entstandene Propionsäure.

Da die qualitative Untersuchung das Vorhandensein des Aldehyds bezeugt, habe ich dessen Quantität mit der von Bugarszky[1]) ange-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 705 (1910).

wandten und von ihm in seiner mehrmals zitierten Arbeit beschriebenen Methode Roques[1]) bestimmt. Das Wesen der Methode besteht darin, dass die Aldehyde und Ketone mit dem Natriumbisulfit Doppelverbindungen eingehen; wenn man also zu einem bestimmten Teil der Reaktionslösung eine reichliche Bisulfitlösung gibt, so kann man durch Zurücktitrieren mit einer Jodlösung die Quantität des Aldehyds berechnen.

Zu diesem Zwecke machte ich stets drei parallele Versuche, indem ich in einen von drei mit genau eingeschliffenen Stöpseln versehenen Kolben 50 ccm destilliertes Wasser, 2 ccm ca. 0·08-norm. Natriumbisulfit, in einen zweiten Kolben 40 ccm destilliertes Wasser, 10 ccm 10 volum-%ige Propylalkohollösung und 2 ccm Bisulfit, endlich im dritten Kolben ebenfalls 40 ccm destilliertes Wasser, 10 ccm Reaktionsgemisch und 2 ccm Bisulfit tat.

Der erste Versuch diente bloss zur Bestimmung der Konzentrationsänderung, die das Natriumbisulfit infolge seiner Oxydation bei derselben Konzentration und in derselben Zeit erleidet; der zweite lieferte den Aldehydgehalt des aufgelösten absoluten Alkohols, der dritte denjenigen des Aldehydgemisches. Alle drei Kolben liess ich 4—5 Stunden in

Tabelle 5.

Zahl der Versuche	Alkoholgehalt in Volum-%	Die verbrauchten ccm einer $^{1}/_{20}$-norm. Bromlösung beim Beginn der Reaktion	Nach Beendigung der Reaktion			
			Die auf 10 ccm verbrauchte Menge $^{1}/_{20}$-norm. Barytwasser in ccm	Die auf 10 ccm verbrauchte Menge $^{1}/_{20}$-norm. $AgNO_3$ in ccm	Die abgemessene Menge der Natriumbisulfitlösung in ccm	Die beim Rücktitrieren des Natriumbisulfits verbrauchte Menge einer $^{1}/_{100}$-norm. Jodlösung in ccm
1	5	20·50	31·22	11·14	2·00	17·35 16·83 7·25
2	5	20·29	29·69	10·15	2·00	14·97 13·88 9·10
3	5	10·59	13·80	5·18	2·00	15·06 14·15 10·06
4	10	10·06	14·08	4·75	2·00	16·89 15·82 9·01
5	5	9·27	13·52	4·34	2·00	12·95 12·69 9·90

[1]) Compt. rend. 127, 524, 764—765 (1898).

einem Wasserbade von 50° stehen, dann nahm ich sie heraus, und nachdem die Flüssigkeiten die Zimmertemperatur angenommen hatten, titrierte ich, als Indikator Stärke benutzend, den Überschuss des Bisulfits mit einer $^1/_{100}$-norm. Jodlösung.

Die Ergebnisse meiner Versuche fasse ich in der vorstehenden Tabelle 5 (vgl. S. 233) zusammen.

Tabelle 6.

Zahl der Versuche	Menge des umgewandelten Broms	Die entstandenen Reaktionsprodukte		
		Bromhydrogen	Essigsäure	Aldehyd
1	0·0512	0·0557	0·1004	0·00492
2	0·0506	0·0505	0·0979	0·00261
3	0·0264	0·0259	0·0431	0·00215
4	0·0250	0·0237	0·0467	0·00233
5	0·0230	0·0217	0·0464	0·0232

Aus den Daten dieser Tabelle ist erstens ersichtlich, dass sich eine dem umgewandelten Brom äquivalente Bromwasserstoffmenge bildet; zweitens, dass sich noch einmal soviel Propionsäure bildet; daraus kann man schliessen, dass das Brom nur an der Reaktion teilnimmt, in welcher sich die Reaktionsprodukte bilden, es oxydiert nur den Alkohol, aber es substituiert ihn nicht. Jetzt blieb mir nur die Untersuchung übrig, wie die Oxydation des Alkohols erfolgt. Ein Teil des Broms wird jedenfalls zur Oxydation des Alkohols zu Aldehyd verwendet, nach der folgenden Gleichung:

$$C_3H_7OH + Br_2 \rightarrow C_3H_6O + 2HBr.$$

Die Entstehung der Propionsäure kann man sich entweder so vorstellen, dass das Brom den Alkohol direkt zu Säure oxydiert nach der Gleichung:

$$C_3H_7OH + 2Br_2 + H_2O \rightarrow C_3H_2O_2 + 2HBr,$$

oder sie entsteht indirekt aus dem Alkohol, und zwar so, dass das Brom den Propylaldehyd zu Säure oxydiert:

$$C_3H_6O + Br_2 + H_2O \rightarrow C_3H_6O_2 + 2HBr.$$

Der Verlauf der Reaktion ist also gleich dem des Äthylalkohols[1]).

Da das Endresultat in den beiden Fällen gleich ist, und da ich die durch die Wirkung des Broms verursachte Umwandlung des Propylaldehyds für sich nicht untersuchte, habe ich, von dem Gedanken ausgehend, dass im Falle der ersten Prozedur der für die Reaktion erster Ordnung charakteristische Ausdruck nicht wachsen würde, den zweiten Fall für wahrscheinlicher erachtet.

[1]) Bugarszky, Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 705 (1910).

Der Verlauf der Reaktion ist der folgende:

Das Brom wirkt mit messbarer Geschwindigkeit auf den Alkohol unter Bildung des Aldehyds und auf den gebildeten Aldehyd mit sehr grosser Umwandlungsgeschwindigkeit unter Bildung von Essigsäure. Ich beabsichtigte nun die Erforschung des Verhältnisses der Umwandlungsgeschwindigkeiten von Aldehyd und Alkohol. Darum benutzte ich den obenerwähnten Zusammenhang, nach welchem:

$$K = \frac{A}{C} = \frac{k}{k_1}. \qquad (1)$$

Wenn daher die Theorie auch für diesen Fall richtig ist, so muss der Wert der Geschwindigkeit konstant bleiben, wenn in mehrern Experimenten Alkohol- und Bromlösungen in verschiedenen Konzentrationen aufeinander wirken. Ich habe drei Versuche gemacht:

1. auf eine 0·355-molekulare Alkohollösung wirkte eine 0·0238-norm. Bromlösung;

2. auf eine 0·671-molekulare eine 0·0639-norm. Bromlösung und

3. auf eine 0·671-molekulare eine 0·0428-norm.

In allen drei Versuchen habe ich die Quantität des Aldehyds nach der Entfärbung des Broms mit Hilfe der früher erwähnten, von Bugarszky beschriebenen Roquesmethode bestimmt. Ich erhielt folgende Resultate:

$$K = \frac{0{\cdot}335}{0{\cdot}00126} = 265,$$

$$K = \frac{0{\cdot}671}{0{\cdot}00247} = 271,$$

$$K = \frac{0{\cdot}671}{0{\cdot}00257} = 261,$$

$$K = \mathbf{265}.$$

Der Umstand, dass ich bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen um einen Mittelwert wenig schwankende Werte erhielt, beweist die Richtigkeit der Theorie.

Die Reaktion verläuft also auch in diesem Falle nach demselben Mechanismus wie beim Äthylalkohol, der Wert des Geschwindigkeitsverhältnisses ist jedoch bedeutend grösser ($K = 200$ beim Äthylalkohol). Diese Abweichung kommt entweder davon, dass der Propylaldehyd schneller oxydiert wird als der Acetaldehyd, oder davon, dass das Brom noch langsamer auf den Propylalkohol wirkt; im ersten Falle wächst der Wert des Zählers, im zweiten nimmt der Nenner ab, oder es ändert sich der Wert des Nenners und des Zählers in einem dem Resultate entsprechenden Werte.

Zur Ermittlung dessen, welche von den drei Möglichkeiten die Zunahme des Werts von K verursacht, war ich genötigt, den Wert von k und k_1 zu bestimmen.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante des Propylalkohols geschah nach einer der Bestimmung des Äthylalkohols verschiedenen Methode, denn Bugarszky[1]) benutzte bei seinen Berechnungen die von der in verdünnter wässeriger Lösung vor sich gehenden Umwandlung des Broms und des Acetaldehyds gewonnene Dissociationskonstante des Wasserstofftribromions (der Dissociationsgrad β des Broms ist durch x und y angegeben), und drückte durch die bei Umformung der Differentialgleichung entstandene Integralgleichung den zeitlichen Verlauf der Reaktion aus.

Den Wert von k_1 ist auch so zu bestimmen, dass man in der Reaktionsgleichung entsprechende Konzentrationsverhältnisse verwirklicht, d. h. man gibt vor dem Beginn der Reaktion so viel Aldehyd zum Reaktionsgemisch, dass die Alkoholmenge K-mal grösser wird, als der Aldehyd, und lässt das Brom in einer so niedrigen Konzentration einwirken, bei welcher die Gesamtkonzentration des aktiven Broms praktisch gleich gesetzt werden kann; da muss die Reaktion mit grosser Annäherung nach dem Typus der monomolekularen Reaktion verlaufen.

Für diesen Fall gilt der folgende Zusammenhang[2]).

In der oben erwähnten Differentialgleichung (a) können wir:

$$y = x$$

setzen, und:

$$\beta = 1,$$

und die beiden Differentialgleichungen gehen in das folgende einfache System über:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_1 A[B - (x + y)]$$

und so:

$$\frac{d(x+y)}{dt} = 2k_1 A[B - (x + y)],$$

oder wenn $x + y = z$:

$$\frac{dz}{dt} = 2k_1 A(B - z),$$

und die Integralgleichung der letzten Differentialgleichung ergibt:

$$\frac{1}{t - t_0} \log \frac{B - z_0}{B - z} = 2k_1 A,$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 561 (1901); **71**, 705 (1910).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 705 (1910).

wo anstatt der rationell ausgedrückten Bromkonzentration, die bei der Titrierung des Bromgehalts unmittelbar gefundenen Daten zu verzeichnen sind:

$$\frac{1}{t-t_0}\log_{10}\frac{T_0'}{T}=2k_1A\,.\,0{\cdot}4343\,,$$

wo statt der natürlichen Logarithmen die Briggschen benutzt werden.

Da mir aber kein Propylalkohol zur Verfügung stand, nahm ich zu einem andern Kunstgriff meine Zuflucht.

Nachdem ich Alkohol und Bromlösung in entsprechender Konzentration miteinander vermischt hatte, liess ich das Gemisch so lange stehen, bis sich eine der zur Bildung des Aldehyds dem Zusammenhang (1) entsprechende Menge des Broms umsetzte, der zurückgebliebene Teil des Broms wurde in entsprechenden Zeiträumen mit Thiosulfatlösung titriert.

In meinen beiden ersten Versuchen hat sich 90% des Broms umgesetzt; die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle mitgeteilt.

Tabelle 7.

Die seit der ersten Titration verflossene Zeit in Minuten $t-t_0$	Die zu 20 ccm der Lösung verbrauchten ccm einer $^1/_{100}$-norm. Thiosulfatlösung T'	$\frac{1}{t-t_0}\log_{10}\frac{T_0'}{T}$
0	4·67	—
11	4·07	0·00534
24	3·45	0·00551
38	2·83	0·00574
49	2·34	0·00612
71	1·63	0·00645

Tabelle 8.

Die seit der ersten Titration verflossene Zeit in Minuten $t-t_0$	Die zu 20 ccm der Lösung verbrauchten ccm einer $^1/_{100}$-norm. Thiosulfatlösung T'	$\frac{1}{t-t_0}\log_{10}\frac{T_0'}{T'}$
0	4·70	—
17	4·08	0·00359
37	3·37	0·00389
54	2·88	0·00393
80	2·14	0·00402
110	1·64	0·00415

Da die Werte der letzten Kolumne der beiden Tabellen nicht konstant sind, sondern sich nach einer Richtung hin stets verändern, so ist diese langsame Zunahme dem Umstande zuzuschreiben, dass der der Gleichung (1) entsprechende Wert des Aldehyds noch nicht ent-

standen ist. Darum liess ich in einer andern Reihe von Versuchen das Brom sich vollständig umwandeln, und als dies geschehen war, fügte ich dem Gemisch eine derartige Bromlösung zu, dass die Alkohollösung die entsprechende Konzentration erreichte.

In meinem ersten Versuche wirkte eine 0·0182-molekulare Bromlösung auf eine 0·335-molekulare Alkohollösung, später wurde eine 0·0177-molekulare Bromlösung dazu gesetzt.

In dem zweiten Versuche wirkte auf eine 0·335-molekulare Alkohollösung zuerst eine 0·0281-molekulare, und nach der Umwandlung eine 0·0198-molekulare Bromlösung.

Tabelle 9.

$A = 0{\cdot}335. \quad B = 0{\cdot}0117.$

Die seit der ersten Titration verflossene Zeit in Minuten $t - t_0$	Die zu 20 ccm der Lösung verbrauchten ccm einer $^1/_{20}$-norm. Thiosulfatlösung T'	$\frac{1}{t-t_0} \log_{10} \frac{T_0'}{T'}$
0	14·14	—
73	9·94	0·00210
134	7·25	0·00217
199	5·25	0·00216
	Mittel	0·00214

Tabelle 10.

$A = 0{\cdot}335. \quad B = 0{\cdot}0198.$

Die seit der ersten Titration verflossene Zeit in Minuten $t - t_0$	Die zu 20 ccm der Lösung verbrauchten ccm einer $^1/_{20}$-norm. Thiosulfatlösung T'	$\frac{1}{t-t_0} \log_{10} \frac{T_0'}{T'}$
0	15·87	—
119	8·89	0·00211
215	5·35	0·00220
334	2·94	0·00215
	Mittel	0·00215

Aus den Werten dieser zwei Tabellen berechnete ich die Umwandlungsgeschwindigkeit des Alkohols aus der folgenden Gleichung:

$$\frac{1}{t-t_0} \log_{10} \frac{T_0'}{T'} = 2 k_1 A \; 0{\cdot}4343,$$

$$k_1 = \mathbf{0{\cdot}00737}.$$

Die Geschwindigkeitskonstanten des Aldehyds berechnete ich aus dem Zusammenhang:

$$K = \frac{k}{k_1}, \quad k = 0{\cdot}00737 \,.\, 265, \quad k = \mathbf{1{\cdot}95}.$$

Wie aus diesen Versuchen ersichtlich ist, sind in $K = \frac{k}{k_1}$ das k wie k_1 grösser als die entsprechenden Werte des Äthylalkohols, aber k ist stärker gewachsen als k_1, was das Wachstum von K verursachte.

Normaler Butylalkohol.

Nach diesen Versuchen begann ich meine Untersuchungen mit dem normalen Butylalkohol. — Durch orientierende Versuche überzeugte ich mich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit auch in diesem Falle ein mit der Zeit wachsender Wert ist, d. h., dass der normale Verlauf der Reaktion auch in diesem Falle durch die sekundäre Umwandlung eines Reaktionsprodukts modifiziert wird.

Da ich von der Voraussetzung ausging, dass der unregelmässige Verlauf der Reaktion von dem Aldehyd verursacht ist, war die Bestimmung der Konzentration des Aldehyds nach der Entfärbung des Broms in dem Alkoholgemisch meine erste Arbeit, um dann, da ich die Aldehyd- und die Alkoholkonzentration kannte, aus dem Verhältnis beider den Wert von K berechnen zu können.

Zu diesem Zwecke machte ich vier Versuche, deren Resultate ich in folgendem zusammenfasse:

$$K = \frac{0{\cdot}437}{0{\cdot}00203} = 215$$

$$K = \frac{0{\cdot}273}{0{\cdot}00134} = 203$$

$$K = \frac{0{\cdot}273}{0{\cdot}00129} = 211$$

$$K = \frac{0{\cdot}437}{0{\cdot}00205} = 215$$

$$K_{\text{Mittel}} = \mathbf{211}.$$

Der Kürze halber versehe ich das Zeichen des Geschwindigkeitsverhältnisses K mit dem Anfangsbuchstaben der Alkohole als Index und kann nun schreiben:

$$K_{ae} < K_b < K_{pr}.$$

Ich musste nun untersuchen, woher die Abnahme von K_b gegen K_{pr} herrührt. Zu diesem Behufe musste ich wieder k und k_1 bestimmen, und ging dabei ebenso vor, wie ich dies bei dem Propylalkohol ausführlich beschrieb.

Ich machte zwei Versuche, aber wegen der geringen Löslichkeit (1:10) des Butylalkohols war ich genötigt, mit viel verdünntern Lö-

sungen zu arbeiten, was natürlich meine Versuchsergebnisse gar nicht beeinflussen konnte, denn der Theorie nach gehören zu kleinern Alkoholkonzentrationen kleinere Geschwindigkeitskonstanten und umgekehrt.

1. Auf eine 0·290-molekulare Alkohollösung wirkte eine 0·0214-molekulare — sodann eine 0·0107-molekulare Bromlösung.

2. Auf eine 0·145-molekulare eine 0·0122-, und dann eine 0·0122-molekulare Bromlösung.

Tabelle 11.

$A = 0{\cdot}145. \quad B = 0{\cdot}0123.$

Die seit der ersten Titration verflossene Zeit in Minuten $t - t_0$	Die zu 20 ccm der Lösung verbrauchten ccm einer $^1/_{20}$-norm. Thiosulfatlösung T'	$\frac{1}{t-t_0} \log_{10} \frac{T_0'}{T'}$
0	24·75	—
45	20·92	0·00162
104	17·17	0·00154
135	15·35	0·00153
175	13·95	0·00141
201	12·95	0·00139
	Mittel	0·00149

Tabelle 12.

$A = 0{\cdot}290. \quad B = 0{\cdot}0107.$

Die seit der ersten Titration verflossene Zeit in Minuten $t - t_0$	Die zu 20 ccm der Lösung verbrauchten ccm einer $^1/_{20}$-norm. Thiosulfatlösung T'	$\frac{1}{t-t_0} \log_{10} \frac{T_0'}{T'}$
0	21·45	—
129	9·12	0·00287
151	7·25	0·00311
181	5·86	0·00311
223	4·54	0·00302
	Mittel	0·00303

Die aus dem Mittelwerte der in der letzten Kolumne stehenden Werte der bei den Tabellen gerechneten Werte von k_1 sind folgende:

$$k_1 = 0{\cdot}0118$$
$$k_1 = 0{\cdot}0120$$
$$k_{1\,\text{Mittel}} = \mathbf{0{\cdot}0119}$$

Aus $K = \frac{k}{k_1}$ gerechnet ergibt sich:

$$k = \mathbf{2{\cdot}64.}$$

Isobutylalkohol.

Nach dem normalen Butylalkohol unternahm ich die Prüfung des Isobutylalkohols.

Da ich nunmehr keinen normalen Alkohol, sondern Alkohol mit verzweigter Kohlenstoffkette zu untersuchen hatte, war es meine erste Aufgabe, festzustellen, ob diese verschiedene Konstitution die Ordnung der Reaktion beeinflusst, darum bestimmte ich die Molekülzahl wieder nach der Methode von van 't Hoff.

Tabelle 13.

Die Zahl der Versuche	Alkoholgehalt in Volum-%	Zeit in Minuten	Die bei der Titration von 20 ccm Reaktionsgemisch verbrauchten ccm einer $^1/_{50}$-norm. Thiosulfatlösung	Mittlere Bromkonzentration in Molen B	v	n_1	n_2
1	0·541	0 21	29·09 21·54	0·0126	0·00681	0·99 (1, 2)	
2	0·541	0 34	17·08 16·80	0·0083	0·00449		1·05 (2, 3)
3	0·270	0 28	17·57 15·07	0·0081	0·00218		

So überzeugte ich mich davon, dass die Verzweigung der Kohlenstoffkette die Ordnung der Reaktion gar nicht beeinflusst, und so konnte ich zur Lösung meiner eigentlichen Aufgabe schreiten, die in der Bestimmung der Werte von K, k und k_1 bestand.

Den Wert von K bestimmte ich nach der schon erwähnten Methode. Die Ergebnisse meiner Versuche sind folgende:

$$K = \frac{0{\cdot}216}{0{\cdot}00072} = 300$$

$$K = \frac{0{\cdot}216}{0{\cdot}00076} = 288$$

$$K = \frac{0{\cdot}487}{0{\cdot}000168} = 289$$

$$K = \frac{0{\cdot}270}{0{\cdot}00091} = 295$$

$$K_{\text{Mittel}} = 289$$

Um den Wert von k_1 zu bestimmen, machte ich drei Versuche:

1. auf eine 0·144-molekulare Alkohollösung wirkte eine 0·0120-molekulare, und nach ihrem Verbrauche eine 0·0101-molekulare Bromlösung;

2. auf eine 0·324-molekulare eine 0·0151-, und dann eine 0·0122-molekulare;

3. auf eine 0·162-molekulare eine 0·0151-, und nach der Entfärbung eine 0·0118-molekulare Bromlösung.

Auch in diesem Falle war ich genötigt, die Konzentration des Isobutylalkohols wegen dessen geringer Löslichkeit (1 : 12) geringer zu wählen.

Tabelle 14.

$A = 0{\cdot}162$. $B = 0{\cdot}0101$.

Die seit der ersten Titration verflossene Zeit in Minuten $t - t_0$	Die zu 20 ccm der Lösung verbrauchten ccm einer $^1/_{50}$-norm. Thiosulfatlösung T'	$\frac{1}{t - t_0} \log_{10} \frac{T_0'}{T'}$
0	23·60	—
63	17·57	0·00203
120	13·38	0·00206
180	10·17	0·00203
239	7·88	0·00199
271	6·96	0·00195
	Mittel	0·00201

Tabelle 15.

$A = 0{\cdot}144$. $B = 0{\cdot}0101$.

Die seit der ersten Titration verflossene Zeit in Minuten $t - t_0$	Die zu 20 ccm der Lösung verbrauchten ccm einer $^1/_{50}$-norm. Thiosulfatlösung T'	$\frac{1}{t - t_0} \log_{10} \frac{T_0'}{T'}$
0	20·36	—
59	16·10	0·00172
98	13·07	0·00175
131	11·81	0·00180
193	9·35	0·00175
224	8·25	0·00175
	Mittel	0·00175

Tabelle 16.

$A = 0{\cdot}324$. $B = 0{\cdot}0122$.

Die seit der ersten Titration verflossene Zeit in Minuten $t - t_0$	Die zu 20 ccm der Lösung verbrauchten ccm einer $^1/_{50}$-norm. Thiosulfatlösung T'	$\frac{1}{t - t_0} \log_{10} \frac{T_0'}{T'}$
0	24·53	—
62	13·78	0·00405
93	10·25	0·00407
133	7·18	0·00400
173	5·24	0·00387
206	3·90	0·00387
	Mittel	0·00397

Die aus diesen drei Tabellen berechneten Werte von k_1 und k sind die folgenden:

$$k_1 = 0{\cdot}0142$$
$$k_1 = 0{\cdot}0140$$
$$k_1 = 0{\cdot}0140$$
$$k_{1\,\text{Mittel}} = \mathbf{0{\cdot}0141}$$
$$k = 0{\cdot}0141\,.\,289$$
$$k = \mathbf{4{\cdot}07}$$

Untersuchungen mit sekundären Alkoholen.

Isopropylalkohol.

Bei den sekundären Alkoholen bilden sich im Verlauf der Reaktion Ketone, diese zerfallen in Säuren mit geringer Kohlenstoffkette. Dieses verschiedene Verhalten der sekundären Alkohole, wie dies meine unten mitgeteilten Versuche bezeugen, beeinflusste den Mechanismus der Reaktion nicht im geringsten. Da sich auch die Ketone mit dem Natriumbisulfit zu Doppelverbindungen vereinigen, konnte ich ihre Quantität auch mit Hilfe der früher beschriebenen Methode bestimmen; grosse Schwierigkeiten verursachte es aber, dass die Menge des aus dem Alkohol durch die Wirkung des Broms sich bildenden Ketons so klein war, dass ein Fehler von 0·01 ccm bei der Titration eine bedeutende Abweichung verursachte. Darum modifizierte ich die Analyse so, dass ich bei jedem Versuch zur Verfertigung des dritten Gemisches auf 25 ccm Wasser und 4 ccm Bisulfitlösung 25 Reaktionsgemische benutzte.

Ich machte drei Versuche:

$$K = \frac{0{\cdot}330}{0{\cdot}00095} = 350$$
$$K = \frac{0{\cdot}342}{0{\cdot}00100} = 342$$
$$K = \frac{0{\cdot}330}{0{\cdot}00092} = 358$$
$$K_{\text{Mittel}} = \mathbf{350}$$

Ich bestimmte den Wert von k_1 mittels der früher benutzten Methode.

Meinen Versuch machte ich mit einer 0·263-molekularen Alkohollösung, auf welche zuerst eine 0·0130-molekulare Bromlösung und nach ihrer Umsetzung eine 0·0249-molekulare einwirkte.

Tabelle 17.

$A = 0{\cdot}263. \quad B = 0{\cdot}0249.$

Die seit der ersten Titration verflossene Zeit in Minuten $t - t_0$	Die zu 20 ccm der Lösung verbrauchten ccm einer $^1/_{50}$-norm. Thiosulfatlösung T'	$\frac{1}{t - t_0} \log_{10} \frac{T_0'}{T'}$
0	29·83	—
14	17·67	0·0162
26	10·64	0·0172
38	6·71	0·0170
48	4·56	0·0169
58	3·14	0·0168
	Mittel	0·0168

$$k_1 = \mathbf{0{\cdot}0735}$$
$$k = 0{\cdot}0735 \,.\, 350$$
$$k = \mathbf{25{\cdot}72}$$

Sekundärer Butylalkohol.

Die bei der Bestimmung des Geschwindigkeitsverhältnisses des Isopropylalkohols aufgetauchten Schwierigkeiten traten hier in gesteigertem Masse auf, denn die Konzentration des entstandenen Ketons ist noch geringer. Darum ging ich hier ebenso vor, wie im frühern Falle (d. h. ich verwendete für die Analyse 25 ccm Reaktionsgemisch). Die so erhaltenen Werte sind die folgenden:

$$K = \frac{0{\cdot}539}{0{\cdot}00074} = 728$$
$$K = \frac{0{\cdot}539}{0{\cdot}00076} = 709$$
$$K_{\text{Mittel}} = \mathbf{718}$$

Wegen der sehr grossen Umwandlungsgeschwindigkeit bestimmte ich die Geschwindigkeitskonstante aus der Wirkung des Broms mit sehr verdünntem Alkohol. Darum bereitete ich eine 0·143-molekulare sekundäre Butylalkohollösung, dazu mischte ich eine 0·0101-molekulare, und nach ihrer Entfärbung eine 0·0200-molekulare Bromlösung.

Aus der Tabelle 18 ergibt sich der Wert von k_1 mit **0·181**, und aus dem Zusammenhang (1) der Wert von k:

$$k = 0{\cdot}181 \,.\, 718$$
$$k = \mathbf{135{\cdot}95}.$$

Tabelle 18.

$A = 0{\cdot}143. \quad B = 0{\cdot}0200.$

Die seit der ersten Titration verflossene Zeit in Minuten $t - t_0$	Die zu 20 ccm der Lösung verbrauchten ccm einer $^1/_{50}$-norm. Thiosulfatlösung T'	$\frac{1}{t - t_0} \log_{10} \frac{T_0'}{T'}$
0	28·64	—
13	13·81	0·0243
21	8·85	0·0242
28	5·94	0·0243
35	4·26	0·0236
42	2·92	0·0236
	Mittel	0·0240

Trimethylcarbinol.

Zuletzt ging ich auf die Untersuchung des tertiären Butylalkohols über. — In diesem Falle waren meine Versuche etwas verschieden von den frühern. Die Bestimmung von K ist nämlich illusorisch, weil der tertiäre Alkohol durch die oxydierende Wirkung des Broms weder Aldehyd, noch Keton bildet, und der Wert der Geschwindigkeitskonstanten auch nicht mit der auf die Bildung des Aldehyds oder des Ketons gegründeten Methode zu bestimmen ist.

Deshalb verfuhr ich einfach so, dass ich einer Alkohollösung von bestimmter Konzentration eine Bromlösung beimischte und diese in bestimmten Zeitintervallen nach der gebräuchlichen jodometrischen Methode titrierte; anstatt der bei der Titrierung unmittelbar gefundenen Werte verwendete ich die rationell ausgedrückte Bromkonzentration.

Die Alkohollösung war 0·330-molekular, und die darauf wirkende Bromlösung 0·0129-molekular.

Zur leichtern Übersicht des überaus langsamen Verlaufs der Reaktion fasse ich die in Stunden berechnete Zeit mit der verbrauchten Menge in ccm zusammen.

Zeit in Stunden	Die zu 20 ccm des Broms verbrauchten ccm einer $^1/_{50}$-norm. Thiosulfatlösung
0	25·90
84	25·43
146	24·90
230	23·68
336	22·65

Der Bromtiter nahm in vierzehn Tagen also nur um 2·25 ccm, das heisst 16% ab.

In der folgenden Tabelle fasse ich die aus diesen Daten berechneten Werte zusammen:

Tabelle 19.

Die seit der ersten Titration verflossene Zeit in Minuten $t - t_0$	Die zu 20 ccm der Lösung verbrauchten ccm einer $^1/_{50}$ norm. Thiosulfatlösung T'	$\frac{1}{t-t_0} \log_{10} \frac{B-x_0}{B-x}$
0	25·90	—
5716	25·43	0·00000119
10181	24·90	0·00000167
12903	23·68	0·00000299
20099	22·65	0·00000285

Methylalkohol.

Endlich will ich meine Untersuchungen mit dem Methylalkohol erwähnen, obgleich sie nur einen qualitativen Wert haben. Die Reaktion wird nämlich durch viele andere Umsetzungen kompliziert, so durch die Bildung des Kohlenstoffdioxyds, der Ameisensäure und des Formaldehyds. Weil die Geschwindigkeitskonstante des Methylalkohols nur nach der Aufklärung dieser Mechanismen bestimmt werden kann, begnügte ich mich mit der Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Reaktion.

Zu diesem Zwecke liess ich auf eine 1·237-molekulare Alkohollösung eine 0·0124-molekulare Bromlösung einwirken, die folgende Tabelle zeigt den Verlauf des Versuchs:

Tabelle 20.

Die seit der ersten Titration verflossene Zeit in Minuten $t - t_0$	Die zu 20 ccm der Lösung verbrauchten ccm einer $^1/_{50}$-norm. Thiosulfatlösung T'	Konzentration des Broms in Molen $B - x$	$\frac{1}{t-t_0} \log_{10} \frac{B-x_0}{B-x}$
0	24·89	0·0124	—
771	24·19	0·0120	0·0000185
2504	22·04	0·0110	0·0000208
4918	18·13	0·0095	0·0000161
10373	14·23	0·0071	0·0000233
14548	12·38	0·0061	0·0000211
22253	10·90	0·0054	0·0000161
26547	7·74	0·0038	0·0000189

Der Übersicht halber fasse ich alle Geschwindigkeitsverhältnisse und die der Geschwindigkeitskonstante der untersuchten Alkohole und des von Bugarszky untersuchten Äthylalkohols in eine Tabelle zusammen. In der ersten Kolumne stehen die Namen der Alkohole und

ihre Konstitutionsformeln. Die Bedeutung der übrigen Kolumnen ist aus dem Vorausgegangenen bekannt.

Tabelle 21.

Die Namen der Alkohole und ihre Konstitutionsformel	k_1	k	K
Äthylalkohol CH_3CH_2OH	0·00571	1·20	202
Propylalkohol $CH_3.CH_2.CH_2OH$	0·00737	1·95	265
Butylalkohol $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH$	0·0120	2·64	211
Isobutylalkohol $\frac{CH_3}{CH_3}>CH.CH_2OH$	0·0141	4·07	289
Isopropylalkohol $\frac{CH_3}{CH_3}>CH.OH$	0·0735	25·72	350
Sekundärer Butylalkohol $(CH_3CH_2)CH(OH)CH_3$	0·181	129·95	718

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass, obgleich die Geschwindigkeitskonstante zwischen weiten Grenzen schwankt, doch eine gewisse Gesetzmässigkeit in ihrem Verhältnis zur Isomerie und der Zusammensetzung der Alkohole besteht.

Der Methylalkohol weicht in vielen seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften von den übrigen Alkoholen ab, aus meinem qualitativen Versuch folgerte ich, dass diese Verschiedenheit auch in dem viel kleinern Wert der Reaktionsgeschwindigkeit zum Ausdruck kommt.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Geschwindigkeitskonstante der nebeneinander liegenden Alkohole der homologen Reihe mit der Zunahme der Äthylengruppen langsam wächst:

$$\frac{k_{1ae}}{k_{1pr}} = 1{\cdot}31, \quad \frac{k_{1b}}{k_{1pr}} = 1{\cdot}62.$$

Bei den sekundären Alkoholen ist das Verhältnis grösser:

$$\frac{k_{1sec.\,b}}{k_{1sec\;pr}} = 2{\cdot}01.$$

Sehr gross ist der Unterschied zwischen den primären und sekundären Alkoholen. Die Konstante des Propylalkohols ist rund zehnmal, die des sekundären Butylalkohols fünfzehnmal so gross, wie die des normalen Propyl- und des normalen Butylalkohols.

Den grössten Einfluss auf das Verhalten der Alkohole hat also die Lage der Hydroxylgruppe. Dies bezeugt auch noch der Umstand, dass das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des mit verzweigter Kette versehenen normalen primären Isobutylalkohols und des normalen Butylalkohols ein von Eins wenig verschiedener Wert ist:

$$\frac{k_{1(iso\;b)}}{k_{1(n.\,b)}} = 1{\cdot}17.$$

Dagegen ist bei dem sekundären Butylalkohol und dem primären normalen Isobutylalkohol dieses Verhältnis zehnmal so gross:

$$\frac{k_{1(\mathrm{sec}\ b)}}{k_{1(\mathrm{iso}\ .\ b)}} = 12{\cdot}7.$$

Endlich steht der geringe Wert der Geschwindigkeitskonstanten des Trimethylcarbinols im Einklang mit seiner Konstitution, denn durch die Einwirkung eines Oxydationsmittels kann keine Oxydation erfolgen, sondern nur ein Zerfall des Moleküls — was unter solchen Umständen (verhältnismässig niedere Temperatur und geringe Bromkonzentration) — nur sehr langsam vor sich gehen kann.

Die Resultate meiner Versuche, der Umstand nämlich, dass die Geschwindigkeitskonstanten in innigem Zusammenhange mit der Konstitution der Alkohole stehen, haben uns in Aussicht gestellt, was schon Ostwald[1]) und Menschutkin[2]) ausgesprochen haben: dass es auf Grund solcher gesammelter Daten und ähnlicher Versuche möglich sein wird, die Gesetzmässigkeit der Konstitution der Moleküle und die räumliche Verteilung der Atome in Zahlen auszudrücken.

Weil jedoch diese Geschwindigkeitskonstanten ebenso charakteristische Merkmale der einzelnen Alkohole sind, wie die physikalischen Konstanten (Siedepunkt, spez. Gewicht), und weil die Geschwindigkeitskonstanten einzelner Alkohole beträchtlich voneinander abweichen, ist es möglich, sie auf diesem Wege leicht und einfach zu bestimmen und sie voneinander unterscheiden zu können.

Zum Schlusse will ich auch an dieser Stelle dem Professor an der tierärztlichen Hochschule in Budapest, Herrn Dr. Stefan Bugarszky, in dessen Institut ich meine Untersuchungen vollzog, und der meinen Arbeiten stets freundlichstes Interesse entgegenbrachte und mich aufs beste förderte, meinen tiefgefühlten Dank aussprechen.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 18, 449 (1887).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 624 (1887).

Periodisches System und Atomgewichte.

Von

Alois Bilecki.

(Eingegangen am 29. 11. 12.)

Die Erwägung, dass die Materie der Menge nach durch Wage und Zahl ausgedrückt werden kann, legt den Gedanken nahe, dass die Atomgewichte der chemischen Elemente sich durch ganze Zahlen ausdrücken lassen. Bei strikter Durchführung des Gedankens gelangt man jedoch zu einem ungemein kleinen gemeinschaftlichen Masse. Wohl sieht Mendelejew in dem Atomgewichte des „Newtoniums" mit 0·00000096 das gesuchte Mass, allein mit so kleinen Zahlen lässt sich nicht viel anfangen, solange die Atomgewichtsbestimmungen bei manchen Elementen um das Millionenfache dieser Zahl differieren.

Um diesem Ziele näher zu kommen, muss man von den Periodenlängen des Mendelejewschen Systems ausgehen und diese mit den Atomgewichtszahlen vergleichen.

Bekanntlich zeigt das periodische System der chemischen Elemente ein paariges Auftreten von verschieden langen Perioden. Als Grenzpunkte zwischen den einzelnen Gliedern dieses periodischen Aufbaus nimmt Mendelejew die Edelgase an, so dass die Elemente „*Y*" und Helium die zwei ersten und kürzesten, Neon und Argon die dritte und vierte, Krypton und Xenon die fünfte und sechste Periode begrenzen; Niton bezeichnet das Ende der siebenten. Die mit ihr korrespondierende achte Periode ist nur durch ein kurzes Bruchstück angedeutet.

Dafür, dass die siebente Periode die bezeichnete Länge besitzt, und der Abstand zwischen Xenon und Niton durch kein weiteres Edelgas in zwei gleich lange Perioden geschieden wird, spricht der Umstand, dass ein solches inaktives Element seinen Platz zwischen Lutetium und Tantal haben müsste, also zwischen zwei Elementen, die keinen derartigen Übergang zu einem nullwertigen Elemente bilden, wie die einwertigen Paare Chlor-Kalium und Brom-Rubidium.

Fasst man je zwei gleich lange Perioden zu einem Zyklus zusammen, so dass die zwei kürzesten Perioden (= I. Zyklus) mit Helium, die nächsten zwei (= II. Zyklus) mit Argon, die folgenden zwei (= III. Zyklus) mit Xenon enden, so findet man, dass sich die Längen der Zyklen verhalten wie die Quadrate der ungeraden Zahlen.

Man erhält aus Xenon = 130·2:

$$\text{Xenon} = 130{\cdot}2 = x(1 + 9 + 25), \quad x = 3{\cdot}72,$$

oder die theoretische Heliumzahl, wie sie aus dem Zerfall des Radiums in Blei und Emanationen resultiert.

Danach berechnet sich die Länge:

des I.	Zyklus mit	3·720	= 2. 1·86
„ II.	„ „	33·48	= 2. 16·74
„ III.	„ „	93·00	= 2. 46·50
„ IV.	„ (halben) mit	91·14	

(der ganze IV. Zyklus [= zwei Perioden] würde 182·28 betragen).

Vergleicht man die Atomgewichte der 0. Reihe mit den vorstehenden Zahlen, so findet man eine ziemliche Übereinstimmung. Es sind:

$^1/_2 He (= 1{\cdot}86) + {}^1/_2 He (= 1{\cdot}86) = 3{\cdot}72$ = I. Zyklus[1])

Das internationale Atomgewicht für 1912		*He* =	3·99	
3·72 + 16·74 =	20·46; intern. Atomgewicht für	*Ne* =	20·2	
20·46 + 16·74 =	37·20; „ „ „	*A* =	39·66;	II. Zyklus
37·20 + 46·50 =	83·70; „ „ „	*Kr* =	82·9	
83·70 + 46·50 =	130·20; „ „ „	*Xe* =	130·20;	III. Zyklus
130·20 + 91·14 =	221·34; „ „ „	*Nt* =	222·4	erste Hälfte des IV. Zyklus

Die grösste Differenz bemerkt man bei Argon, also gerade bei jenem Elemente, dessen Atomgewicht sich nicht in das periodische System fügen will.

Geht man weiter, so muss man fragen, ob die gefundene Masszahl 3·724, bzw. 1·86 mit andern Atomgewichten übereinstimmt. Es ist nun $Ag = 107{\cdot}88$ bezogen auf $O = 16$. In diesem Verhältnis ist eine

[1]) Unter Länge eines Zyklus wird hier demnach verstanden: Der I. Zyklus umfasst die Elemente der 0. und 1. Reihe des Mendelejewschen Systems. Der II. Zyklus jene der 2. und 3. Reihe. III. Zyklus die 4., 5., 6. und 7. Reihe. IV. Zyklus: die übrigen 5 Reihen, wovon die ersten vier bis Niton die erste (vollständige) Periode ausmachen, während die 12. Reihe das Bruchstück der zweiten Periode umfasst. Daraus ergibt sich, dass nur je zwei gleich lange Perioden, welche demselben Zyklus angehören, mit einander direkt vergleichbar sind, währenddem sie mit andern Perioden nur eine Ähnlichkeit aufweisen. Daher muss z. B. auf die Erdalkalien der bekannten Periode des IV. Zyklus ein verhältnismässig grösserer Raum entfallen als auf jede der vorhergehenden, da sie ja kürzer sind. Einige physikalische Eigenschaften der Elemente: als Dichte, Schmelzpunkte, Farbigkeit der Ionen, sowie magnetisches Verhalten deuten darauf hin, dass sich jeder Zyklus durch zwei elliptische Raumkurven, deren Brennpunkte in einer Achse liegen, darstellen lässt.

Dezimalzahl mit einer ganzen Zahl verglichen, es wird dadurch gesagt, dass es Atomgewichte gibt, die keinesfalls durch ganze Zahlen ausgedrückt werden können. Viele der letztern sind nun Vielfache der Zahl 1·86, wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich ist. Sie bilden die Stütze für die oben angeführten Ausführungen, sagen aber auch, dass es eine noch kleinere Masszahl geben muss, um allen Atomgewichtszahlen, den ganzzahligen, sowie den durch Bruchzahlen ausgedrückten, Rechnung zu tragen.

Multipliziert man die Zahl 1·86

mit	21,	so	erhält	man	39·06;	internationales	Atomgewicht	des	*K* = 39·10
„	24,	„	„	„	44·64;	„	„	„	*Se* = 44·1
„	26,	„	„	„	48·36;	„	„	„	*Ti* = 48·1
„	28,	„	„	„	52·08;	„	„	„	*Cr* = 52·0
„	30,	„	„	„	55·80;	„	„	„	*Fe* = 55·84
„	34,	„	„	„	63·24;	„	„	„	*Cu* = 63·54
„	35,	„	„	„	65·10;	„	„	„	*Zn* = 65·37
„	39,	„	„	„	72·54;	„	„	„	*Ge* = 72·5
„	40,	„	„	„	74·40;	„	„	„	*As* = 74·96
„	43,	„	„	„	79·98;	„	„	„	*Br* = 79·92
„	46,	„	„	„	85·56;	„	„	„	*Rb* = 85·45
„	47,	„	„	„	87·42;	„	„	„	*Sr* = 87·63
„	48,	„	„	„	89·28;	„	„	„	*Y* = 89·0
„	57,	„	„	„	106·02;	„	„	„	*Pd* = 106·7
„	58,	„	„	„	107·88;	„	„	„	*Ag* = 107·88
„	64,	„	„	„	119·04;	„	„	„	*Sn* = 119·0
„	65,	„	„	„	120·90;	„	„	„	*Sb* = 120·2
„	68,	„	„	„	126·48;	„	„	„	*J* = 126·92
„	70,	„	„	„	130·2;	„	„	„	*Xe* = 130·2
„	71,	„	„	„	132·6;	„	„	„	*Cs* = 132·81
„	76,	„	„	„	137·64;	„	„	„	*Ba* = 137·37
„	75,	„	„	„	139·50;	„	„	„	*La* = 139·50
„	81,	„	„	„	150·66;	„	„	„	*Sa* = 150·4
„	86,	„	„	„	159·96;	„	„	„	*Te* = 159·2
„	90,	„	„	„	167·40;	„	„	„	*Er* = 167·7
„	93,	„	„	„	172·98;	„	„	„	*Yb* = 172
„	99,	„	„	„	184·14;	„	„	„	*Wo* = 184·0
„	102,	„	„	„	191·59;	„	„	„	*Os* = 190·9
„	104,	„	„	„	193·44;	„	„	„	*Ir* = 193·1
„	105,	„	„	„	195·30;	„	„	„	*Pt* = 195·2
„	106,	„	„	„	197·16;	„	„	„	*Au* = 197·2
„	108,	„	„	„	200·88;	„	„	„	*Hg* = 200·6
„	110,	„	„	„	204·60;	„	„	„	*Tl* = 204
„	111,	„	„	„	206·46;	„	„	„	*Pb* = 207·10
„	112,	„	„	„	208·32;	„	„	„	*Bi* = 208
„	125,	„	„	„	232·50;	„	„	„	*Th* = 232·42

Ferner stimmt die von Flint ermittelte Zahl für Tellur = 124·42 mit 67 . 1·86 = 124·62 gut überein; sie fügt sich überdies dem periodischen System. Die Zahl 124·62 stimmt aber auch mit dem Dulong-Petitschen Gesetze sehr gut überein. Nach Kopp beträgt nämlich die spezifische Wärme des Tellurs 0·0475. Diese Zahl gibt mit 124·62 zum Produkte eine Atomwärme von 5·91, also einen Wert, der sehr nahe steht der Zahl 5·93, entsprechend der Theorie von H. Staigmüller[1]).

Eine zweite Gruppe von Atomgewichtszahlen ist, wie aus dem Verhältnis $Ag:O$ hervorgeht, ganzzahlig; zu dieser gehören nebst O die Elemente C, möglich auch N, P, S, Na und andere. Logischerweise ist noch eine dritte Gruppe anzunehmen, die auf dem gemeinschaftlichen Masse der Zahlen 1 und 1·86 aufgebaut sind, doch so weit lassen sich die Berechnungen nicht führen, da, wie schon oben gesagt wurde, viele Atomgewichtsbestimmungen sehr unsicher sind. Vorläufig muss man sich daher mit gröbern Resultaten zufrieden geben.

[1]) Wied. Ann. 65, 670—672 (1898).

Berichtigung.

Von

A. C. D. Rivett.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 12. 12.)

In meiner Abhandlung in dieser Zeitschrift **80**, 537 (1912) sind versehentlich falsche Figuren abgedruckt worden, die richtigen Diagramme seien deshalb hier mitgeteilt:

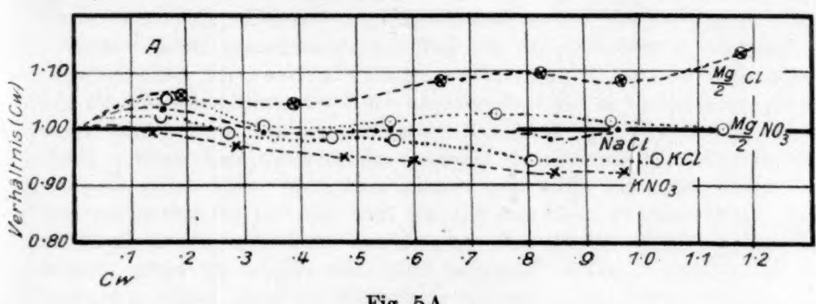


Fig. 5A.

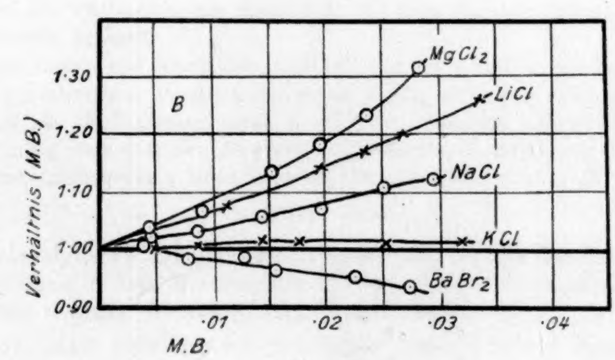


Fig. 5B.

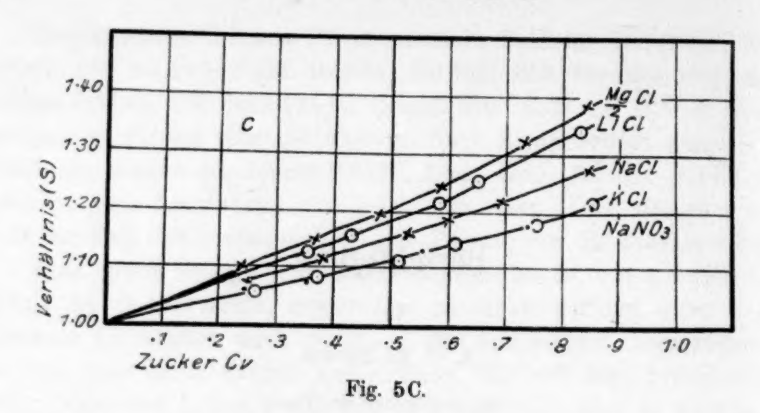


Fig. 5C.

Melbourne, November 1912.

Bücherschau.

Die Synthese des Kautschuks von R. Ditmar. VI + 124 S. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff, 1912. Preis M. 3.—.

Während früher die chemischen Synthesen technisch und wirtschaftlich wichtiger Stoffe wie die Meteore unerwartet und unverhofft am chemischen Himmel erschienen und alsbald die Aufmerksamkeit der Unbeteiligten auf sich lenkten, hat jetzt die Arbeit auf diesem Gebiete einen ziemlich andern Charakter angenommen. Sie wird auf Bestellung ausgeführt. Wie ich schon gelegentlich bemerkt habe, kann man innerhalb der chemischen Technik in der Tat Entdeckungen bestellen, wie man ein Paar Stiefel bestellt, nämlich mit der Sicherheit, dass sie jedenfalls fertig gemacht werden, nur mit einem je nach dem Fall grössern oder geringern Unsicherheitsfaktor darüber, wann man sie geliefert bekommt. In solcher Weise ist denn auch, angeregt durch eine vor etwas mehr als einem Jahrzehnt eingetretene ausserordentliche Preissteigerung des Kautschuks (welche allerdings inzwischen einer umgekehrten Bewegung Platz gemacht hat), das Problem der künstlichen Kautschukherstellung sozusagen in Auftrag gegeben worden, d. h. es haben sich mehrere Forscher mit allen Kräften der Aufgabe angenommen, und als Ergebnis dieser gemeinsamen, zum Teil vor der Öffentlichkeit, zum Teil in der Heimlichkeit der Fabriklaboratorien durchgeführten Arbeiten kann gegenwärtig die wissenschaftliche Seite der Angelegenheit als im wesentlichen geklärt erachtet werden. Es handelt sich beim Kautschuk um die Kondensationsprodukte gewisser Kohlenwasserstoffe, als deren charakteristischster Repräsentant das Isopren gelten kann. Diese Kondensation geht schon durch den Einfluss erhöhter Temperatur vor sich und wird wie alle derartigen Vorgänge durch spezifische Katalysatoren sehr stark beschleunigt. Dass freilich damit das Problem vollständig gelöst ist, scheint noch nicht behauptet werden zu können. Bei der ausgeprägt kolloiden Natur des Kautschuks werden voraussichtlich Schutzkolloide oder Adsorptionsverbindungen eine erhebliche Rolle spielen. Ist doch eine solche Rolle bei der Verbindung des Kautschuks mit Schwefel zum vulkanisierten Kautschuk bereits bekannt.

Das vorliegende Schriftchen schildert nun die einzelnen Schritte, welche bis zu der gegenwärtigen Situation der ersten Hälfte des Jahres 1912 geführt haben, und wird als die Fixierung eines in lebhafter Bewegung befindlichen Zustandes auch künftig jene über den Augenblick hinausgehende Bedeutung haben, wie sie der Momentphotographie eines interessanten Augenblicks zukommt. *W. O.*

Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit starren Metallkathoden von J. Billiter. I. Teil. Monographien über angewandte Elektrochemie. 41. Band. V + 284 S. Halle, W. Knapp, 1912. Preis M. 16.50.

Nach einer Einleitung von rund einem Dutzend Seiten, durch welche die wissenschaftlichen Grundlagen der Chloralkalielektrolyse dem Leser in Erinnerung

gebracht werden, enthält der Band eine möglichst erschöpfende Mitteilung der Patente, welche für die technische Ausführung dieses überaus wichtig gewordenen Prozesses genommen worden sind. Wo es sich um praktisch durchführbare Verfahren handelt, ist der Verfasser genauer auf den Inhalt und die Aussichten des Verfahrens eingegangen, in andern Fällen hat er sich mit der Anführung der „Ansprüche" begnügt. *W. O.*

Notes sur la Physique et la Thermodynamique extraites des Comptes rendus de l'Académie des Sciences. Par E.-H. Amagat. 146 S. Paris, A. Hermann & Fils, 1912.

Der wohlbekannte Verfasser, dessen vielseitigen experimentellen Forschungen wir so eingehende Kenntnisse der Eigenschaften hochkomprimierter Gase und anderer hiermit in Zusammenhang stehender Gebiete verdanken, hat in dem vorliegenden Band seine wesentlich auf theoretischem Gebiet belegenen Mitteilungen vereinigt, welche er während vieler Jahre in den Comptes rendues veröffentlicht hat. Der Physiker und Chemiker, welcher sich so oft auf die Arbeit des Verfassers zu beziehen hat, wird diesem dafür dankbar sein, dass er ihm das Material in der vorliegenden bequemen Form zugänglich gemacht hat. *W. O.*

Arbeiten auf den Gebieten der Gross-Gasindustrie. Nr. 3: Herstellung und Verwendung des Ozons von G. Erlwein, 15 S., und Nr. 4: Permanente Gase und Industrie-Gase, Sauerstoff-Öfen, Sauerstoff-Brenner, Gas-elektrische Öfen von G. Méttler. 13 S. Leipzig, L. Degener, 1912. Preis M. 1.— und 1.20.

Unter dem angegebenen Gesamttitel werden einzelne Vorträge und ähnliche kurze und zusammenfassende Mitteilungen über das Gesamtgebiet der Gross-Gasindustrie herausgegeben. Die Gegenstände sind genau genug durch ihre Titel bezeichnet. Die Darstellung lässt zum Teil in der Form mancherlei zu wünschen übrig, was namentlich für die zweitgenannte Schrift gilt. *W. O.*

Die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in flüssigen Kupferlegierungen.

Von

Ad. Sieverts und E. Bergner.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 11. 12.)

Eine Untersuchung über die Absorption von Schwefeldioxyd durch flüssiges Kupfer hatte kürzlich[1]) ergeben, dass die Löslichkeit des Gases mit steigender Temperatur rasch zunimmt, und dass bei konstanter Temperatur die gelöste Menge der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional ist. Bei den Versuchen wurde das Schwefeldioxyd aus einer Messbürette in das vorher evakuierte und auf die Versuchstemperatur erhitzte Absorptionsgefäss eingelassen, und die Einstellung des Gleichgewichts abgewartet. Dann wurde die Verbindung zur Bürette geschlossen und die als „frei + absorbiert" im Absorptionsgefäss vorhandene Gasmenge durch Abpumpen bestimmt. Das „freie" Volumen" ergab sich aus einem Parallelversuch mit Stickstoff. — Die Menge des abgepumpten Schwefeldioxyds war stets kleiner als die in das Absorptiongefäss eingetretene Gasmenge. Die Gasverluste waren um so grösser, je länger der Versuch gedauert hatte, und je höher die Temperatur lag. Durch eine Folge von Versuchen unter genau gleichen Bedingungen aber von verschiedener Dauer konnte gezeigt werden, dass die abgepumpte Gasmenge von der Grösse des Gasverlustes unabhängig war. Ein Teil des Schwefeldioxyds wurde also nicht durch Absorption, sondern durch einen andern Vorgang verbraucht, der sich durch Evakuieren nicht rückgängig machen liess. Für das Vorhandensein einer verhältnismässig langsam sich vollziehenden Nebenreaktion sprach auch der Verlauf der der Absorption: nachdem das Schwefeldioxyd zunächst rasch, dann langsamer angesogen worden war, stellte sich das Gasvolumen niemals konstant ein, sondern nahm mit kleiner aber gleichbleibender Geschwin-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 277 (1910).

digkeit immer weiter ab. Zur Erklärung wurde angenommen[1]), dass die Porzellanwandung des Absorptionsgefässes mit dem Kupfer und dem Sauerstoff des Schwefeldioxyds eine beständige Kupferoxydulverbindung (also eine Schlacke) bildet, während der Schwefel in dem Kupfer gelöst bleibt.

Nach dieser Vorstellung verhält sich eine Lösung von Schwefeldioxyd in flüssigem Kupfer so, als ob sie Kupferoxydul neben Kupfersulfür enthielte. Da diese Annahme uns als Arbeitshypothese für die folgenden Versuche gedient hat, soll zunächst gezeigt werden, dass sie mit bekannten Tatsachen nicht im Widerspruch steht. Die Erstarrungsdiagramme der Kupfer-Sauerstoff-[2]) und Kupfer-Schwefellegierungen[3]) sind von Heyn und Bauer bestimmt worden. Aus ihnen ergibt sich, dass die Einzellöslichkeiten von Kupferoxydul und -sulfür in flüssigem Kupfer bei weitem gross genug sind, um die Absorption des Schwefeldioxyds zu erklären. Die aus den Schmelzpunktserniedrigungen des Kupfers für das Sulfür und das Oxydul berechneten Molekulargewichte stimmen sehr gut auf die Formeln Cu_2S und Cu_2O. Für die Reaktion zwischen flüssigem Kupfer und Schwefeldioxyd wäre deshalb die Gleichung anzusetzen:

$$SO_2 + 6Cu = Cu_2S + 2Cu_2O.$$

Die Reaktion ist umkehrbar, denn durch Verminderung des SO_2-Druckes wird Schwefeldioxyd zurückgebildet. — Der gleiche Vorgang vollzieht sich zwischen festem Kupfer und Schwefeldioxyd[4]); da das entstehende Sulfür und Oxydul in festem Kupfer unlöslich sind, so treten beide neben dem Metall als selbständige Phasen auf. Das System hat dann für jede Temperatur einen bestimmten Druck der mit der Temperatur rasch zunimmt und bei 730° eine Atmosphäre erreicht[5]). Bei der Lösung des Schwefeldioxyds in flüssigem Kupfer bilden dagegen Sulfür, Oxydul und Metall eine einzige Phase, und der Druck ist bei einer gegebenen Temperatur von der Konzentration abhängig[6]).

[1]) Loc. cit. S. 297.

[2]) Heyn, Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 1 (1904).

[3]) Heyn und Bauer, Metallurgie **3**, 73 (1906).

[4]) Von der Bildung von $CuSO_4$ soll hier der Einfachheit halber abgesehen werden.

[5]) Schenck, Chimie physique des métaux, Paris 1911.

[6]) In beiden Fällen hat das System drei Komponenten (Cu, S, O_2). Ist das Kupfer fest, so ist die Anzahl der Phasen gleich 4 (Cu_2S, Cu_2O, Cu, SO_2), die Zahl der Freiheiten $3 - 4 + 2 = 1$, im zweiten Falle ist die Zahl der Phasen gleich 2 (Schmelze, SO_2), die Zahl der Freiheiten $3 - 2 + 2 = 3$. Das gilt für eine Lösung von SO_2 in sulfür- oder oxydulhaltigem Kupfer. Ist reines Kupfer das Lösungs-

Über die quantitative Beziehung zwischen Löslichkeit und Gasdruck wird später die Rede sein. — Die Bildung von Sulfür und Oxydul aus Kupfer und Schwefeldioxyd verläuft exotherm[1]):

$$6Cu + SO_2 = Cu_2S + 2Cu_2O + 30800 \text{ g-kal.}$$

Die Auflösung von Oxydul und Sulfür in flüssigem Kupfer aber ist, wie aus dem raschen Anwachsen ihrer Löslichkeit mit steigender Temperatur hervorgeht, ein endothermer Vorgang[2]). Das gleiche gilt von der Auflösung des Schwefeldioxyds in geschmolzenem Kupfer: fasst man die Absorption des Gases als eine Vereinigung von Reaktion und Auflösung auf, so ist offenbar der Lösungsvorgang für das Vorzeichen der Wärmetönung des ganzen Prozesses massgebend.

Wenn die Auflösung von Schwefeldioxyd zur Bildung von Kupferoxydul und Kupfersulfür führt, so ist zu erwarten, dass durch Hinzufügung eines dieser beiden Stoffe das Absorptionsvermögen des Kupfers für Schwefeldioxyd viel stärker beeinflusst wird, als durch andere Zusätze. Wir haben deshalb, um die Natur der Schwefeldioxydlösungen weiter aufzuklären, die Löslichkeit des Gases nacheinander in Legierungen des Kupfers mit Gold, mit Sauerstoff und mit Schwefel bestimmt. Kupfer-Platin- und Kupfer-Silberlegierungen erwiesen sich als ungeeignet. Oxydierbare Zusätze kamen nicht in Frage, weil sie dem Schwefeldioxyd Sauerstoff entziehen, während der Schwefel vom Kupfer gebunden wird[3]). Im Verlauf der Absorptionsversuche, deren Ergebnisse in folgendem zusammengestellt sind, hat sich auch die Ursache der eingangs erwähnten Gasverluste mit grosser Wahrscheinlichkeit feststellen lassen.

Die Ausführung der Versuche.

Die Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt, wie in der frühern Arbeit[4]) über Kupfer und Schwefeldioxyd. Auch die Bedeutung der Zahlenspalten in den Tabellen ist genau die gleiche wie dort. Die rein metallischen Legierungen wurden aus den Komponenten in dem geschlossenen Ende des schwach geneigten Porzellanrohres im Vakuum zusammengeschmolzen und mit Wasserstoff vorbehandelt. Dadurch wurden sie zugleich von Sauerstoff befreit und durchgerührt. Bei der

---

mittel, so ist das Konzentrationsverhältnis von Schwefel und Sauerstoff in der Lösung unveränderlich, und die Zahl der Freiheiten deshalb nur 2.

[1]) Stahl, Metallurgie 5, 353 (1908).

[2]) Aus den Erstarrungsdiagrammen berechnet sich die Lösungswärme von je ein Mol Cu_2O und Cu_2S in Kupfer zu — 33000 und — 90000 g-kal.

[3]) Heyn und Bauer, Metallurgie 3, 82 (1906).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 294 (1910).

Herstellung der Kupfer-Sauerstofflegierungen wurde reinstes Elektrolytkupfer in reinem Sauerstoff[1]) auf 1250° erhitzt, bis es die gewünschte Menge absorbiert hatte, und dann die Temperatur etwa eine Stunde lang auf 1250° gehalten. Für die Gewinnung der Schwefel-Kupferlegierungen diente Kupfersulfür von Kahlbaum; nachdem das Kupfer durch Hämmern in die Form einer kurzen flachen Rinne gebracht war, wurde die abgewogene Menge Sulfür in die Kupferrinne eingefüllt. Da beide Stoffe nicht vollkommen sauerstofffrei waren, so entwickelten sich beim Zusammenschmelzen im Vakuum stets einige ccm Schwefeldioxyd, die durch Abpumpen entfernt und gemessen wurden; die entsprechende Schwefelmenge wurde bei der Berechnung des Schwefelgehaltes in Abzug gebracht. Die Anwendung von Porzellanschiffchen wurde vermieden, weil die SO_2-haltigen Schmelzen beim Erstarren heftig spratzen, über den Rand des Schiffchens schäumen und dabei in mehrere Teile zerfallen. In einem nach dem Ende zu geneigten Porzellanrohr fliessen dagegen die verspritzten Teile stets wieder zusammen, so dass einer Entmischung vorgebeugt ist. Das Schwefeldioxyd wurde einer Stahlbombe entnommen und vor dem Einlassen in die Messbürette sorgfältig getrocknet.

Die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in Legierungen des Kupfers mit Gold (Silber und Platin).

Wenn flüssiges Silber mit Schwefeldioxyd in Berührung kommt, so wird das Gas mit erheblicher Geschwindigkeit angesogen, doch gelingt es nicht, es dem Silber wieder zu entziehen. Durch direkte Beobachtung des in SO_2 erstarrenden Silbers wurde festgestellt, dass das Metall in dem Gase nicht spratzt[2]). Die in Schwefeldioxyd erhaltenen Reguli sind glatt und blank. Die Beobachtungen sprechen für die Unlöslichkeit des Gases in flüssigem Silber. Durch welchen Vorgang das Schwefeldioxyd verbraucht wird, ist noch nicht aufgeklärt.

Auch beim flüssigen Gold blieben Verluste an Schwefeldioxyd nicht aus (Tabelle 1, Versuch 92), aber sie waren viel geringer als beim Silber. Über flüssiges Platin liegen keine Beobachtungen vor; Platindraht im Quarzkolben auf 830° mit Schwefeldioxyd erhitzt, ergab ebenfalls einen langsamen Rückgang des Gasvolumens[3]).

---

[1]) Hergestellt durch Erhitzen von Permanganat.

[2]) Vgl. dagegen die von Schnabel, Handb. d. Metallhüttenkunde, 2. Aufl., 1901, S. 768 ausgesprochene Vermutung, dass Schwefeldioxyd von Silber absorbiert werde und Spratzen verursachen könne.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 228 (1912).

Das Verhalten der **Legierungen** ergibt sich aus der folgenden Tabelle.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Metall g	Versuchsdauer in Min.	Druck mm *Hg*	Temp.	Anfangsvolumen ccm	Bürettenvolumen ccm	frei + absorb. ccm	frei ccm	absorbiert ccm	Rückgang während der letzten 5 Min. ccm	Kontrolle ccm
26	19·6 *Cu* 19·6 *Ag*	38	754	1220°	48·02	5·42	32·41	10·71	(21·70)	0·48	— 10·2
101	13·2 *Cu* 5·7 *Pt*	30	754	1330	34·98	15·47	15·62	7·91	(7·71)	0·60	— 3·9
92	34·7 *Au*	26	759	1220	34·65	21·86	10·66	10·68	0	0·10	— 2·13
93	15·0 *Cu* 1·67 *Au*	59	753	1220	49·85	12·37	34·44	10·92	23·52	0·16	— 3·04
94	14·9 *Cu* 6·4 *Au*	45	750	1220	48·80	21·46	24·03	10·80	13·23	0·2	— 3·31

Die Kupfer-Silberlegierung (Versuch 26) verhielt sich ähnlich wie das reine Silber; der Rückgang des Gasvolumens war auch nach 38 Minuten noch sehr beträchtlich (0·5 ccm in 5 Minuten), der Gasverlust sehr gross. Auch bei der Platinlegierung (Versuch 101) war nach 30 Minuten die Einstellung ganz unsicher, denn das Gasvolumen nahm während 5 Minuten noch um 0·6 ccm ab. Die in Versuch 26 und 101 berechneten Absorptionswerte sind deshalb nur als Näherungswerte zu betrachten. Auf weitere Versuche mit platin- und silberhaltigen Legierungen haben wir verzichtet, weil die Goldlegierungen bessere Ergebnisse lieferten. Der Verlauf der Versuche 92—94 war durchaus normal.

In der folgenden Tabelle sind die Absorptionswerte in Spalte 2 auf 100 g Legierung, in Spalte 3 auf 100 g *Cu* in der Legierung umgerechnet. Die Schwefeldioxydmengen sind in Gramm ausgedrückt.

Tabelle 2.
SO_2-Druck = 760 mm.

Versuch Nr.	Legierung	Temperatur	g SO_2 absorb. von 100 g Legierung	g SO_2 absorb. von 100 g *Cu* in der Legierung
[1])	100% *Cu*	1220°	0·563	0·563
26	50% *Cu* 50% *Ag*	1220	(0·158)	(0·316)
93	90% *Cu* 10% *Au*	1220	0·404	0·449
94	70% *Cu* 30% *Au*	1220	0·178	0·254
[1])	100% *Cu*	1330	0·705	0·705
101	70% *Cu* 30% *Pt*	1330	(0·127)	(0·167)

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 294 (1910).

Die Versuche zeigen übereinstimmend, dass der Zusatz eines Edelmetalls das Absorptionsvermögen des Kupfers für SO_2 herabdrückt. Das Absorptionsvermögen der Gold-Kupferlegierungen nimmt mit steigender Goldkonzentration ungefähr geradlinig ab. Lässt man die Zahlen für die Silber- und die Platinlegierung als Annäherungswerte gelten, so ergibt sich, dass Silber die Löslichkeit am wenigsten, das Platin sie am meisten beeinflusst; die Wirkung des Goldes liegt in der Mitte[1]).

Für die gleichen Temperaturen ist auch die Löslichkeit des Wasserstoffs in den Legierungen des Kupfers mit Gold, Silber und Platin bekannt[2]). Setzt man die in 100 g reinem Kupfer gelöste Menge H_2 oder SO_2 gleich L_{Cu}, die von 100 g Legierung gelöste Menge mit L_{Leg}, so gibt $\frac{L_{Leg} - L_{Cu}}{L_{Cu}} \cdot 100$ ein Mass für die Löslichkeitsbeeinflussungen bei beiden Gasen. Löslichkeitsverminderungen erscheinen dabei mit negativem, Löslichkeitsvermehrungen mit positivem Vorzeichen.

Tabelle 3.

Legierung mit	Temp.	$\frac{L_{Leg} - L_{Cu}}{L_{Cu}} \cdot 100$ für H_2	für SO_2
50% *Ag*	1220°	−51	−72
10% *Au*	1220	−10	−28
30% *Au*	1220	−38	−68
30% *Pt*	1330	+12	−82

In allen Fällen wird durch Zusatz von Gold, Silber oder Platin das Absorptionsvermögen des Kupfers weit mehr für Schwefeldioxyd herabgesetzt als für Wasserstoff. Beim Platin findet sogar eine Umkehrung des Vorzeichens statt, weil die Platin-Kupferlegierungen mehr Wasserstoff lösen als das gleiche Gewicht reinen Kupfers.

Die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in den Legierungen des Kupfers mit Sauerstoff und Schwefel.

Vor Beginn der Versuchsreihe wurde die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in 10·00 g reinem Kupfer nochmals gemessen. Dabei wurden folgende Zahlen erhalten:

---

[1]) Die binären Legierungen *Cu—Au*, *Cu—Pt* geben beim Erstarren in allen Verhältnissen feste Lösungen, die *Cu—Ag*-Legierungen nur zwischen 100 und 94% *Ag*.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 899 (1910).

Tabelle 4.

Versuch	Temp.	Druck mm Hg	absorb. ccm SO_2	g SO_2 absorb. von 100 g Cu (760 mm)	Früher gemessen
13a	1120°	753	15·64	0·448	0·453
13b	1220	753	20·78	0·596	0·563
13c	1330	753	24·64	0·706	0·705

Für 1220° haben wir den früher bestimmten Wert beibehalten, weil er mehrfach gemessen war.

Die Verluste an Schwefeldioxyd in den drei Versuchen (Nr. 13a—c) betrugen zusammen 6·9 ccm. In unmittelbarem Anschluss daran wurde das Kupfer bei 1250° mit so viel reinem Sauerstoff in Berührung gebracht, dass sich eine 10%ige Lösung von Kupferoxydul in Kupfer bilden konnte. Trotz andauernden Erhitzens widerstand ein Gasrest der Absorption, der endlich bei 1220° abgepumpt wurde. Dabei wurden 6·4 ccm eines stark nach Schwefeldioxyd riechenden Gases erhalten, also fast genau so viel, wie vorher bei den Absorptionsversuchen in Verlust geraten war. Der Schwefel des in Versuch 13 durch Evakuieren nicht wieder gewinnbaren Schwefeldioxyds war also vom Kupfer gebunden und bei Zugabe von Sauerstoff verbrannt worden. Durch diese Beobachtung wird die Annahme gestützt, dass die Schwefeldioxydverluste auf eine gleichzeitige Verschlackung und Schwefelung des Kupfers zurückzuführen sind. Die Richtigkeit dieser Auffassung wird weiter dadurch bestätigt, dass die von vornherein oxydulhaltigen Legierungen keine oder nur sehr geringe Gasverluste gaben (vgl. Tabelle 5), während bei den sulfürhaltigen Lösungen die Verluste etwa ebenso gross sind, wie beim reinen Kupfer[1]). Im ersten Fall wird zwar auch Kupferoxydul verschlackt werden, aber es bleibt stets reichlich genug Sauerstoff in der Schmelze vorhanden, um den gesamten Schwefel wieder in Schwefeldioxyd überzuführen. Die für die sauerstoff- und schwefelhaltigen Legierungen benutzten Porzellanrohre sprangen beim Erkalten regelmässig. Die Reguli waren mit der Unterlage so fest verkittet, dass sich die letzten Porzellanreste nur durch Hammer und Feile entfernen liessen.

In Tabelle 5 ist das Versuchsmaterial vollständig mitgeteilt (vgl. S. 264).

Versuch 15 und 18 zeigen, dass die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in einer Kupferlegierung **bei konstantem Druck mit steigender Temperatur**, ähnlich wie in reinem Kupfer, **zunimmt** (vgl. Tabelle 6).

[1]) Bei den sulfürhaltigen Legierungen wurde die dem SO_2-Verlust entsprechende Schwefelmenge bei der Berechnung des Schwefelgehalts addiert.

Tabelle 5.

Versuch	Legierung (g)	Versuchsdauer in Min.	Druck mm Hg	Temp.	Anfangsvolumen ccm	Bürettenvolumen ccm	frei + abs. ccm	frei	absorbiert	ccm Rückgang während der letzten 5 Min.	Kontrolle
15	9·18 Cu 0·92 Cu_2O	20	751	1220°	49·84	37·48	12·64	9·15	3·49	0·21	+ 0·28
16		50	993	1220	47·58	29·72	17·28	12·24	5·04	0·07	— 0·58
		26	500	1220	18·77	11·05	8·02	6·07	1·95	0·09	+ 0·30
15		30	751	1320	49·73	35·26	14·47	8·61	5·86	0·17	± 0
20	14·07 Cu	50	750	1270	50·30	27·61	22·56	9·26	13·30	0·10	— 0·13
	1·05 Cu_2O	35	311	1270	18·54	8·68	9·99	3·79	6·20	0·13	+ 0·1
18	14·53 Cu	50	748	1170	48·19	19·88	28·83	9·66	19·17	0·16	+ 0·52
	0·53 Cu_2O	45	749	1270	50·14	14·90	34·74	9·26	25·48	0·15	— 0·50
19		45	388	1270	35·14	12·88	22·26*	4·73	17·53	0·00	
			306	1270	23·87	4·41	19·46*	3·73	15·73	0·06	+ 0·09
			228	1270	20·62	4·51	16·20	2·78	13·32	0·00	
21	14·81 Cu	45	750	1270	49·97	10·22	38·11	11·07	27·04	0·14	1·64
	0·24 Cu_2O	45	261	1270	26·21	6·73	19·48*	3·80	15·68	0·00	—
			210	1270	20·67	3·50	17·14	3·35	13·79	0·05	— 0·03
71	10·9 Cu 0·135 Cu_2S	40	750	1270	49·22	13·32	30·57	11·26	19·31	— 0·04	— 5·33
23	15·17 Cu	60	747	1270	49·67	15·68	34·07	10·59	23·48	0·09	— 0·08
	0·29 Cu_2S [1])	35	176	1270	15·60	3·05	13·05	2·49	10·56	0·09	— 0·5
70	12·43 Cu 0·264 Cu_2S	45	753	1270	48·59	12·53	30·65	11·48	19·17	— 0·02	— 5·59
22	14·95 Cu 0·558 Cu_2S	60	750	1270	49·74	14·79	31·88	10·59	21·24	0·16	— 3·12
72	16·41 Cu 1·10 Cu_2S	40	756	1270	51·22	10·16	34·93	10·78	24·15	0·02	— 6·13

* Die mit einem Stern versehenen Werte sind aus der Differenz: Anfangsvolumen — Bürettenvolumen berechnet.

Tabelle 6.

Versuch	% Cu_2O	g SO_2 absorbiert von 100 g Legierung			
		1170°	1220°	1270°	1330°
—	0	0·492	0·563	0·627	0·705
15	9·1	—	0·099	—	0·166
18	3·5	0·368	—	0·484	—

[1]) Der Schwefelgehalt ist nicht ganz sicher. Die Legierung war aus dem Regulus von Versuch 22 durch Erhitzen mit einer gemessenen Sauerstoffmenge erhalten. Vielleicht hängt mit der Herstellung auch der auffallend kleine Verlust zusammen.

Über die Beziehung zwischen der gelösten Menge m (ccm SO_2 „absorbiert" in Tabelle 5) und dem Gasdruck p gibt Tabelle 7 Auskunft.

Tabelle 7.

Versuch	% Cu_2O (Cu_2S)	Temp.	Druck mm Hg (p)	ccm SO_2 absorbiert m	$\frac{\sqrt{p}}{m}$	$\frac{p}{m}$
15	9·09 Cu_2O	1220°	993 751 500	5·04 3·49 1·95	6·2 7·8 11·5	197 215 252
20	6·94 Cu_2O	1270	750 311	13·30 6·20	2·08 2·84	564 502
18 19	3·48 Cu_2O	1270	749 388 306 228	25·48 17·53 15·73 13·32	1·07 1·12 1·11 1·13	29·7 17·1
21	1·62 Cu_2O	1270	750 261 210	27·04 15·68 13·79	1·01 1·03 1·05	27·8 15·2
23	1·91 Cu_2S	1270	747 176	23·48 10·56	1·16 1·25	31·8 16·6

In den beiden letzten Spalten sind die Quotienten $\frac{\sqrt{p}}{m}$ und $\frac{p}{m}$ zusammengestellt. Bei den Legierungen mit niedrigem Oxydul- und Sulfürgehalt ist der Wert für $\frac{\sqrt{p}}{m}$ für jede Legierung nahezu konstant (Versuch 18, 19, 21 u. 23). Enthält das Kupfer aber reichlich Oxydul (Versuch 15 und 20), so steigen die Quotienten $\sqrt{p}:m$ mit fallendem p rasch an. Dagegen rücken die Werte für $\frac{p}{m}$ einander näher. Bei Versuch 15 ist zu berücksichtigen, dass die absorbierten Mengen klein und von Beobachtungsfehlern deshalb stark beeinflusst sind. Die früher für die Absorption des Schwefeldioxyds in reinem Kupfer beobachtete Gesetzmässigkeit, dass die gelöste Menge der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional ist, besteht also auch, wenn das Kupfer geringe Mengen Oxydul oder Sulfür gelöst enthält. Bei höhern Oxydulgehalten scheint mit grober Annäherung das Henrysche Gesetz zu gelten.

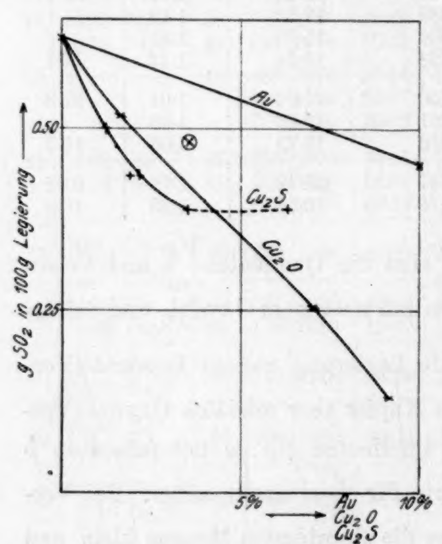
In Tabelle 8 sind alle bei 1270° und Atmosphärendruck beobachteten Absorptionszahlen auf die von 100 g Legierung gelöste Menge SO_2 (in Gramm) umgerechnet; die Legierungen sind nach steigenden Konzentrationen von Sauerstoff und Schwefel (Oxydul und Sulfür) geordnet. Der Gehalt der Zusätze ist in Prozenten auf das Gewicht der Legierung berechnet.

Tabelle 8.

Temperatur: 1270°. SO_2-Druck = 760 mm.

Versuch	% Sauerstoff	% Cu_2O	g SO_2 in 100 g Legierung	Versuch	% Schwefel	% Cu_2S	g SO_2 in 100 g Legierung
—	0	0	0·627	—	0	0	0·627
21	0·18	1·62	0·516	71	0·245	1·22	0·501
18	0·39	3·48	0·483 (?)	(23)	0·38	1·87	0·438
20	0·78	6·94	0·252	70	0·42	2·08	0·435
15	1·09	9·09	0·133 [1]	22	0·70	3·48	0·394
				72	1·26	6·29	0·393

Die Zahlen sind in der Figur graphisch dargestellt, die Oxydul- und Sulfürkonzentrationen als Abszissen, die von 100 g Legierung gelösten g SO_2 als Ordinaten. Die Kurven verdeutlichen also die Beziehung zwischen der Konzentration der Legierung und der Löslichkeit des Schwefeldioxyds bei konstanter Temperatur (1270°) und konstantem Gasdruck (760 mm)[2]. Der auf der Figur eingeklammerte Punkt gehört zu der Oxydulkurve, wahrscheinlich ist die entsprechende Absorptionszahl (Versuch 18) durch einen Versuchsfehler um etwa 10% zu hoch ausgefallen. Die Sulfürkurve verläuft von 4·4 bis 6·3% Cu_2S horizontal. Vielleicht ist die Erscheinung dadurch bedingt, dass SO_2-haltiges flüssiges Kupfer nur etwa 5% Sulfür löst; in reinem Kupfer beträgt die Löslichkeit höchstens 9%[3].



In das Diagramm ist auch die Löslichkeitskurve für die Goldkupferlegierungen eingetragen. Sie ist unter der Annahme gezeichnet, dass die Löslichkeit in reinem Kupfer bei 1270° durch den gleichen Goldzusatz um den gleichen Bruchteil erniedrigt wird wie bei 1220° (vgl.

[1]) Berechnet aus dem arithmetischen Mittel der bei 1220 und 1330° erhaltenen Zahlen.

[2]) Die Löslichkeitszahlen sind nach der Quadratwurzelbeziehung von dem herrschenden Barometerdruck p auf 760 mm umgerechnet. Das Gleiche gilt von den Zahlen in Tabelle 2. Die Korrekturen sind meist unbedeutend.

[3]) Heyn und Bauer, Metallurgie **3**, 73 (1906).

Tabelle 2). Man erkennt, dass 10% Gold etwa dieselbe Wirkung hervorbringen, wie 1·5 Cu_2S oder 2·5% Cu_2O (0·30% S oder 0·28% O_2). Das Absorptionsvermögen des Kupfers für Schwefeldioxyd wird also durch einen Gehalt an Sulfür oder Oxydul besonders stark herabgesetzt. Ein solches Verhalten ist zu erwarten, wenn bei der Auflösung des Gases in der metallischen Schmelze Sulfür und Oxydul im Gleichgewicht mit SO_2 und Kupfer entstehen. Fügt man zu einer solchen Lösung Sulfür oder Oxydul, so wird das Gleichgewicht gestört und kann sich nur durch Abscheidung von Schwefeldioxyd wieder herstellen, falls der Gasdruck konstant gehalten wird. Die Verhältnisse liegen ganz ähnlich wie bei der gesättigten wässerigen Lösung eines schwerlöslichen Elektrolyten, der durch Hinzufügung eines seiner Ionen aus der Lösung gefällt wird. Dem konstanten Lösungsdruck des festen Elektrolyten entspricht im vorliegenden Falle der konstante Gasdruck des Schwefeldioxyds.

Die quantitativen Bedingungen für das Gleichgewicht zwischen Cu und Schwefeldioxyd lassen sich aus der Reaktionsgleichung leicht ableiten. Es ist:

$$\frac{[Cu_2O]^2 \cdot [Cu_2S]}{[Cu]^6 \, [SO_2]} = K_1$$

und für verdünnte Lösungen gilt, da $[Cu]$ konstant gesetzt werden darf, und $[SO_2]$ bei konstantem Gasdruck eine unveränderliche Grösse ist:

$$[Cu_2O]^2 \, [Cu_2S] = K_2.$$

Wir haben diese Gleichung auf die Resultate anzuwenden versucht, unter der Annahme, dass die Aufspaltung des Schwefeldioxyds praktisch vollständig erfolgt. Dann lässt sich die Gesamtkonzentration des Oxyduls und Sulfürs aus der Menge des gelösten Schwefeldioxyds und des ursprünglichen Zusatzes an Oxydul oder Sulfür berechnen. Das ist in Tabelle 9 für alle bei Atmosphärendruck ausgeführten Messungen geschehen. Die Konzentrationen von Cu_2S und Cu_2O sind in Spalte 2 und 3 in Gewichtsprozenten ausgedrückt, in Spalte 5 und 6 dagegen, wie es die Gleichung verlangt, in g-Molekülen auf 1000 ccm Legierung. Da die spezifischen Gewichte der Substanzen bei so hohen Temperaturen nicht bekannt sind, wurde angenommen, dass das Verhältnis der bei Zimmertemperatur bestimmten spezifischen Gewichte von Cu (9·0), Cu_2O (5·6), Cu_2S (6·0) in der Schmelze erhalten bleibt. Das Volumen der Bestandteile ist durch Division der Gewichte mit diesen Zahlen und das Gesamtvolumen durch Addition der Einzelvolumina berechnet.

Die Versuche sind nach steigenden Gehalten von Sulfür geordnet, an der entsprechenden Stelle ist die Lösung von SO_2 in reinem Kupfer

Tabelle 9.

Versuch	% Cu_2S	% Cu_2O	In 1000 ccm Legierung Mole Cu	Cu_2S	Cu_2O	$[Cu_2O]^2[Cu_2S]$
15	0·33	9·67	122	0·18	5·84	6·1
20	0·62	8·05	124	0·34	4·84	7·9
18	1·19	5·62	127	0·64	3·41	[7·4]
21	1·27	3·90	132	0·70	2·40	4·1
(SO_2)	1·55	2·78	132	0·855	1·71	2·5
71	2·45	2·22	131	1·35	1·37	2·5
70	3·15	1·94	131	1·73	1·20	2·5
22	4·44	1·75	128	2·42	1·06	2·7
72	7·25 [?]	1·76	122	3·79	1·05	[4·2]

eingeschaltet. Sieht man aus den früher (S. 266) erwähnten Gründen von Versuch 18 und 72 ab, so ergibt sich, dass in der Reihe die Konzentration des Sulfürs von 0·18 auf 2·4 Mole, also auf das 13·3-fache steigt, während die Konzentration des Oxyduls von 5·8 auf 1·06 Mole, also im Verhältnis 5·5 : 1, fällt. Wie die Gleichung 2 voraussehen lässt, ändert sich also in der Versuchsreihe die Konzentration des Sulfürs weit mehr als die des Oxyduls. Die erwartete Übereinstimmung der Produkte $[Cu_2O]^2 . [Cu_2S]$ aber findet sich nur in einem kleinen Konzentrationsintervall (zwischen 0·85—1·7 Mole Cu_2S, 1·7—1·2 Mole Cu_2O). Ausserhalb dieser Grenzen steigen die Produkte an, und sie würden es noch mehr tun, wenn die Konzentrationen auf gleiche Kupfermengen bezogen würden. Die Löslichkeit von SO_2 ist also in den konzentrierten Legierungen grösser, als sie nach der Rechnung sein sollte. Deshalb ist die bei der Berechnung der Konzentrationen gemachte Annahme, dass das Schwefeldioxyd in der Lösung vollständig in Kupferoxydul und -sulfür verwandelt wird, höchstens beschränkt gültig. Wahrscheinlich bilden die drei Elemente in der Lösung noch andere Verbindungen, es wäre z. B. möglich, dass Kupfersulfat entstände. Bei Legierungen mit höherem Oxydulgehalt muss auch mit der veränderten „Natur des lösenden Mediums" gerechnet werden. Vielleicht wird es möglich sein, durch die Bestimmung des Erstarrungspunktes einer Lösung von Schwefeldioxyd in Kupfer über die Anzahl der gelösten Moleküle und damit auch über den Dissoziationsgrad des Schwefeldioxyds in der Schmelze weitere Aufschlüsse zu gewinnen.

Die Abhängigkeit der gelösten Mengen m vom Gasdruck p bei konstanter Temperatur wird für die Lösungen von Gasen in festen und flüssigen Metallen allgemein ausgedrückt durch die Formel $m = k\sqrt{p}$[1]).

[1]) Vgl. Z. f. Elektroch. **16,** 707 (1910); Ber. d. d. chem. Ges. **44,** 2394 (1911) u. **45,** 221 (1912); Zeitschr. f. physik. Chemie **77,** 591 (1911).

Die Beziehung lässt sich bei den zweiatomigen Gasen H_2, O_2, N_2 ableiten unter der Voraussetzung, dass jedes Gasmolekül in der Lösung in zwei Bestandteile, d. h. in die Atome zerfällt. Auch die Lösungen des Schwefeldioxyds in Kupfer gehorchen der gleichen Regelmässigkeit, aber hier versagt die Erklärung, denn ein Zerfall des Schwefeldioxydmoleküls in zwei Bestandteile lässt sich durch keine wahrscheinliche Reaktionsgleichung ausdrücken. Bei der Bildung von Sulfür und Oxydul im Sinne der Gleichung $SO_2 + 6\,Cu \rightleftarrows Cu_2S + 2\,Cu_2O$ entstehen aus jedem SO_2-Molekül drei neue Moleküle. Verliefe der Vorgang vollständig von links nach rechts, so müsste die gelöste SO_2-Menge der dritten Wurzel aus dem Gasdruck proportional sein ($m = kp^{1/3}$). Zerfiele dagegen nur ein Teil der gelösten SO_2-Moleküle, so wäre eine Beziehung von der einfachen Form $m = kp^{1/n}$ nicht zu erwarten[1]). Die Annahme einer vollständigen oder teilweisen Umwandlung des gelösten Schwefeldioxyds in Kupferoxydul und Sulfür gibt deshalb keine Erklärung für die Gültigkeit der empirisch ermittelten Gleichung $m_{SO_2} = kp^{1/2}$. Immerhin deutet der gebrochene Exponent ($^1/_2$) auf einen Zerfall von SO_2-Molekülen in der Lösung hin. Vielleicht sind die bei oxydulreichen Legierungen gefundenen Abweichungen von der Quadratwurzelbeziehung (Tabelle 7) so zu erklären, dass der Zerfall des Schwefeldioxyds durch den Oxydulüberschuss zurückgedrängt, und dadurch eine Annäherung an das Henrysche Gesetz erreicht wird. Doch sind die vorliegenden Versuche für eine solche Schlussfolgerung nicht ausreichend.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in Legierungen des Kupfers mit Gold (Silber, Platin) mit Sauerstoff und mit Schwefel gemessen. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von Druck und Temperatur ist von derselben Art, wie bei reinem Kupfer: zunehmende Löslichkeit mit steigender Temperatur, Proportionalität zwischen gelöster Menge und der Quadratwurzel des Gasdruckes. Bei den stark sauerstoffhaltigen Legierungen scheint eine Annäherung an das Henrysche Gesetz stattzufinden. Sauerstoff und Schwefel vermindern das Lösungsvermögen des

[1]) Gälte im System flüssiges Kupfer—Schwefeldioxyd für die unveränderten SO_2-Moleküle das Henrysche Gesetz ($[SO_2] = K_1 p$) und für das Gleichgewicht in der Lösung die Gleichung: $\frac{[Cu_2S]\,[Cu_2O]^2}{[SO_2]} = K_2$, so liesse sich eine Beziehung von folgender Form ableiten: $m = Kp + K'\sqrt[3]{p}$, in der K und K' für eine gegebene Temperatur konstante Zahlen sind.

Kupfers für Schwefeldioxyd in weit höherm Grade als das Gold. Die Ergebnisse lassen sich qualitativ durch die Annahme erklären, dass das Schwefeldioxyd in der Lösung teilweise unter Bildung von Cu_2S und Cu_2O zerfällt. Die experimentell gefundene Beziehung zwischen Gasdruck und gelöster Menge $m = kp^{1/3}$ deutet zwar auf einen Zerfall von SO_2-Molekülen in der Lösung, wird aber durch die Annahme einer teilweisen Umwandlung der SO_2-Moleküle in Kupferoxydul und -sulfür nicht ausreichend erklärt.

Die bei den Absorptionsversuchen mit SO_2 schon früher regelmässig beobachteten Schwefeldioxydverluste werden verursacht durch eine Verschlackung von Kupferoxydul durch das Porzellan; die entsprechende Schwefelmenge bleibt im Kupfer gelöst.

Leipzig, 20. November 1912.

Über die Temperaturkoeffizienten der molaren Oberflächenenergie und molaren Kohäsion.

Von

P. Walden und R. Swinne.

(Eingegangen am 2. 11. 12.)

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung[1]) wurde in erster Reihe der Einfluss der chemischen Konstitution auf die Kapillaritätskonstanten, namentlich von Estern, behandelt. Vorliegende Arbeit bringt zu allererst weiteres experimentelles Material über den Einfluss der doppelten und dreifachen Kohlenstoffbindung, sowie der Chlor-, sowie Bromsubstitution an Stelle von H auf die massgebenden kapillaren Grössen. Hierauf wird zusammenfassend am gesamten experimentellen Material die Frage erörtert, wie die Temperaturkoeffizienten der molaren Oberflächenenergie, sowie der molaren Kohäsion zur Charakteristik der Molekulargrösse von Flüssigkeiten benutzt werden können. Hierbei werden empirische Formeln aufgestellt, welche sowohl den kolligativen, als auch additiven Charakter dieser beiden Temperaturkoeffizienten wiedergeben.

I. Die neuen Messungsergebnisse und ihre Diskussion.

Wir verweisen auf die ausführliche Darlegung der von uns benutzten Methode der Messungen, die von uns in der bereits erwähnten Arbeit[2]) gegeben ist, und führen darum nachstehend nur das Allerwichtigste an. Die Messung der massgebenden kapillaren Grössen wird in der von uns benutzten Anordnung einerseits auf die Messung der Dichte d, andererseits auf die der Steighöhe $h_{korr.}$ der Flüssigkeit in Berührung mit trockener Luft zurückgeführt. Zur Bestimmung der Steighöhe wurde ein U-Glasapparat[3]) verwandt, dessen beide Schenkel durch Trockenröhren vor Eindringen der Luftfeuchtigkeit geschützt waren; während der eine Schenkel unten eine zylindrische Ausbauchung zur Aufnahme der Versuchsflüssigkeit enthielt, wurde der andere Schenkel von der Kapillare vom Radius r gebildet. Als Bad für den

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 79, 700 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 79, 701—708 (1910).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 79, 703 (1911), Fig. 1.

Steighöhenapparat diente ein grösseres, mit Vaselinöl gefülltes Becherglas, welches durch einen Gasbrenner erwärmt wurde. Die Temperaturbestimmungen — des Bades allein — sind bis zu 0·1 genau gemacht; dabei wurden die Steighöhenmessungen sowohl bei ansteigender, als auch bei fallender Temperatur durchgeführt (mit einer Genauigkeit von 0·0025 cm).

Die bei der Wiedergabe der Messungsresultate benutzten Bezeichnungen haben folgende Bedeutung. Es bedeuten:

t	Temperatur in Celsiusgraden,
T	Temperatur in absoluten Graden,
$h_{\text{korr.}}$	Steighöhe,
r	Halbmesser der Steighöhenkapillare,
$a^2 = r \cdot h_{\text{korr.}}$	spezifische Kohäsion,
M	Molargewicht,
Ma^2	molare Kohäsion,
$d^t_{4\,\text{vak.}} = d$	Dichte (der Flüssigkeit) bei t^0, bezogen auf Wasser von 4^0 und Vakuum,
$\gamma = \frac{1}{2}\, g\, h_{\text{korr.}}\, r\, d$	Oberflächenspannung, wenn
g	die Erdschwerebeschleunigungskonstante ist (bei uns, in Riga, gleich 981·66 cm/sec² genommen),
$E_0 = \gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	molare Oberflächenenergie,
Ep_n	Siedetemperatur in Celsiusgraden bei n mm Quecksilbersäule,
Kp	Schmelztemperatur in Celsiusgraden,
T_σ	Siedetemperatur unter Atmosphärendruck in absoluter Zählung,
T_{sp}	Schmelztemperatur unter Atmosphärendruck in absoluter Zählung,
$V_m = \frac{M}{d}$	Molarvolumen.

Ausser den Messungen der Dichten und Steighöhen sind bei mehrern Flüssigkeiten auch Viskositätsbestimmungen mit einem Kapillardurchflussapparat nach Ostwald bei 25° ausgeführt. Es sind hierbei die auf Wasser bezogenen relativen Viskositätskoeffizienten bestimmt, solche unter Zugrundelegung der Werte von Thorpe und Rodger[1]) für Wasser als absolute angeführt sind.

$$\eta^t_{\text{abs.}} = \eta^t_w \frac{d \cdot \mathrm{t}}{d_w \cdot \mathrm{t}_w},$$

[1]) Phil. Trans. **185**, II A 449 (1895).

worin bedeuten η^t_ω, d_ω und t_ω, die sich auf Wasser beziehenden Werte für den Viskositätskoeffizienten, die Dichte und die Durchflusszeit bei t^0, $\eta^t_{abs.}$, d und t — die sich auf die untersuchte Flüssigkeit beziehenden Werte bei derselben Temperatur t.

In unserer letzten Arbeit haben wir feststellen können, dass das Auftreten von doppelter, bzw. dreifacher Kohlenstoffbindung als Folge von Dehydrogenierung bei Estern der Reihen: Hydrozimtsäure, Zimtsäure, Phenylpropiolsäure[1]), sowie Bernsteinsäure, Maleïnsäure[2]) stark vermindernd auf die Werte der Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ wirkt. Ganz dasselbe ergab auch der Vergleich dieser beiden Temperaturkoeffizienten bei Alkylsenfölen, nicht aber bei Alkoholen[2]). Es ist nun von Interesse, auch Kohlenwasserstoffe zum Vergleich heranzuziehen; zu diesem Behuf sind von uns zwei höhere Homologe des Acetylens, nämlich n-Hexylacetylen, C_8H_{14}, und n-Nonylacetylen, $C_{11}H_{20}$, untersucht. Die Untersuchung von solchen Äthinen war umsomehr geboten, als die in der Literatur vorhandenen Daten über Äthene höhere Werte der uns interessierenden Temperaturkoeffizienten aufweisen, als die entsprechenden Äthane.

n-Oktan[3]),

$C_6H_{13}.CH_2.CH_3 \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0226, \quad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}24 \quad (15{\cdot}5^0 \div 78{\cdot}3^0)$.

Caprylen,

$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0240, \quad (2{\cdot}0^0 \div 124{\cdot}6^0)$[4]).

bzw. $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0230, \quad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}27 \quad (20{\cdot}7^0 \div 80{\cdot}1^0)$.

$= 0{\cdot}0250, \quad = 2{\cdot}35 \quad (80{\cdot}1^0 \div 131{\cdot}6^0)$[5]).

n-Hexylacetylen,

$C_6H_{13}.C:CH \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0227, \quad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}33 \quad (23{\cdot}0^0 \div 73{\cdot}6^0)$.

Diisobutylen[6]),

$(CH_3)_2.C:CH.C.(CH_3)_3 \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0229 \quad (18{\cdot}9^0 \div 80{\cdot}2^0 \div 131{\cdot}1^0)$.

---

[1]) Loc. cit. S. 737—7388.

[2]) Loc. cit. S. 746.

[3]) W. Ramsay und S. Shields.

[4]) R. Schiff.

[5]) W. Kistiakowsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, I 86 (1902).

[6]) W. Kistiakowsky, loc. cit, S. 85—86.

Diisobutyl[1]), $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0258$ $(6{\cdot}2^0 \div 107{\cdot}4^0)$.

Man wird aus diesen Werten wohl auf eine schwach ausgeprägte Erhöhung der beiden Temperaturkoeffizienten schliessen können; berücksichtigt man jedoch allein die Werte eines Forschers, bei dem sich Beispiele für den von uns studierten Einfluss finden, nämlich Schiff, so erkennt man auch hier eine Verminderung des Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ beim Auftritt von doppelten C-Bindungen. Beim Vergleich der Daten von Schiff mit den sonstigen ist zu beachten, dass seine Werte relativ höher sind, als die der Forscher nach ihm; vielleicht gilt dieses auch in bezug auf die Resultate von Kistiakowsky.

n-Hexan, $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0201$, $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}11$ $(8{\cdot}2^0 \div 62{\cdot}5^0)$[2]).
$= 0{\cdot}0214$ $(18{\cdot}1^0 \div 110{\cdot}8^0)$[3]).
$= 0{\cdot}0216$ $(2{\cdot}1^0 \div 68{\cdot}1^0)$[1]).

Diallyl[4]),
$(H_2C\colon CH.CH_2)_2$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0198$ $(4{\cdot}1^0 \div 58{\cdot}4^0)$.

Der Übergang von Cyklanen zu den entsprechenden Benzolderivaten ergibt eine deutliche Abnahme der Werte für $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$, wie in den allermeisten Fällen von Dehydrogenisierung.

Methylhexamethylen[5]),
$C_6H_{11}.CH_3$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0202$, $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}14$ $(19{\cdot}0^0 \div 100{\cdot}0)$.

Toluol,
$C_6H_5.CH_3$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0188$, $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}11$ $(21{\cdot}2^0 \div 104{\cdot}0^0)$[6]).
$= 0{\cdot}0196$ $(5{\cdot}8^0 \div 109{\cdot}8^0)$[4]).

Dimethylhexamethylen[5]),
$C_6H_{10}.(CH_3)_2$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0219$ $(19{\cdot}4^0 \div 110{\cdot}7)$[6]).

---

[1]) R. Schiff, loc. cit.

[2]) P. Dutoit und L. Friderich, loc. cit.

[3]) W. Kistiakowsky, Ann. de l'Inst. Polytechn. de St. Pétersbourg **1**, 450 (1904).

[4]) R. Schiff, Lieb. Ann. **223**, 56—66 (1884).

[5]) W. Kistiakowsky, Ann. de l'Inst. Polytechn. de St. Pétersbourg **1**, 448—449 (1904).

[6]) P. Walden und R. Swinne, loc. cit. S. 109.

m-Xylol,

$C_6H_4 . (CH_3)_2 \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0200 \quad (18{\cdot}4^0 \div 59{\cdot}3^0)$[1]

$= 0{\cdot}0204 \quad (4{\cdot}0^0 \div 139{\cdot}2^0)$[2].

Tabelle 1.

Octin, C_8H_{14}. $M = 110{\cdot}1$.

Päparat Noerdlinger (Flörsheim); $Ep_{756} = 130{\cdot}6^0 \div 131{\cdot}2^0$.

$d^{25}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}7431$; $d^{50}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}7213$; $d^{70}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}7040$[3].

$$\eta^{25}_{\text{abs.}} = 0{\cdot}00891 \frac{0{\cdot}7431 . 99{\cdot}0}{0{\cdot}9971 . 116{\cdot}0} = 0{\cdot}00567.$$

$r = 0{\cdot}01930.$

t^0	$h_{\text{korr.}}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
23·0	3·277	0·06325	0·7449	23·12	645·5	0·0226	2·34
39·0	3·107	0·05997	0·7309	21·51	609·1	0·0227	2·33
57·0	$2{\cdot}914_5$	0·05625	0·7153	19·75	567·2	0·0230	2·33
73·6	$2{\cdot}734_5$	0·05278	0·7009	18·15	528·6	0·0230	2·29
92·8	2·527	0·04877	0·6843	16·38	484·6		

Tabelle 2.

Undecin, $C_{11}H_{20}$. $M = 152{\cdot}2$.

Präparat Noerdlinger[4] (Flörsheim); $Ep_{17} = 110{\cdot}0^0 \div 111{\cdot}0^0$.

$d^{25}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}8666$; $d^{50}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}8465$; $d^{70}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}8302$; $d^{90}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}8143$[5].

$$\eta^{25}_{\text{abs.}} = 0{\cdot}00891 \frac{0{\cdot}8666 . 299{\cdot}8}{0{\cdot}9971 . 116{\cdot}0} = 0{\cdot}0200.$$

$r = 0{\cdot}01930.$

t^0	$h_{\text{korr.}}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
20·3	3·342	0·06450	0·8704	27·56	861·5	0·0243	2·39
36·6	3·207	0·06190	0·8573	26·04	822·6	0·0247	2·41
55·6	3·047	0·05881	0·8420	24·30	776·8	0·0240	2·32
75·8	2·882	0·05562	0·8257	22·54	730·0	0·0242	2·31
92·5	$2{\cdot}744_6$	0·05297	0·8123	21·12	691·4		

---

[1]) Vgl. Anm. 6, vorige Seite.

[2]) Vgl. Anm. 4, vorige Seite.

[3]) Laut „Kleine Mitteilungen der Chemischen Fabrik Flörsheim, Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., Nr. 37, November 1911" beträgt $d^{15} = 0{\cdot}7680$, also ein von den unserigen stark abweichender Wert (extrapoliert $d^{15}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}7518$); der in Beilstein angegebene Wert $d^0 = 0{\cdot}7701$ weicht bedeutend weniger von den unserigen ab (extrapoliert $d^0_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}7651$).

[4]) Kleine Mitteilungen usw., Flörsheim a. M., Nr. 37, Nov. 1911.

[5]) Der für die Dichte in „Kleine Mitteilungen usw." angegebene Wert: $d =$ 0·8024 weicht vollständig von dem unserigen ab.

Diese beiden Kohlenwasserstoffe geben ein neues Beispiel ab für die zuerst von Dutoit und Friderich[1]) erkannte Zunahme der Temperaturkoeffizienten $\left(\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}\right)$ und $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ beim Übergang von den niedern Gliedern homologer Reihen zu den höhern.

Octin,

$CH_3 . C_7H_{11}$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0226 \div 0{\cdot}0230$; $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}34 \div 2{\cdot}29$.

Undecin,

$C_4H_9 . C_7H_{11}$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0243 \div 0{\cdot}0242$; $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}40 \div 2{\cdot}31$.

Zu den diese Regel illustrierenden und in unserer letzten Arbeit[2]) angeführten Beispielen mögen hinzugefügt werden — namentlich aus der grossen Anzahl der von Schiff untersuchten Flüssigkeiten — die Reihen der niedern Fettsäureester[3]): die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, auch Isoamylester der Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Isobutter- und Valeriansäuren. Weiter seien erwähnt: aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole[3]), niedere Fettsäuren[4]), Alkylchloride[3]), -bromide und -jodide, Amine und Nitrile[4]).

Z. B. Äthyljodid, C_2H_5J $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0160$ $(0^0 \div 72{\cdot}2^0)$.

Propyljodid, C_3H_7J $= 0{\cdot}0177$ $(0^0 \div 102{\cdot}5^0)$.

Isopropyljodid, C_3H_7J $= 0{\cdot}0177$ $(0^0 \div 89{\cdot}0^0)$.

Isobutyljodid, C_4H_9J $= 0{\cdot}0190$ $(0^0 \div 114{\cdot}5^0)$.

Isoamyljodid, $C_5H_{11}J$ $= 0{\cdot}0214$ $(0^0 \div 148^0)$.

Ausserdem seien noch erwähnt die Paare: Methylhexamethylen und Dimethylhexamethylen, Methylpentamethylen und Methylhexamethylen[5]).

Methylpentamethylen,

$C_5H_9 . CH_3$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0186$ $(19{\cdot}0^0 \div 80{\cdot}0^0 \div 130{\cdot}4^0)$.

Methylhexamethylen,

$C_6H_{11} . CH_3$ $= 0{\cdot}0200$ $(19{\cdot}0^0 \div 100{\cdot}0^0 \div 129{\cdot}0^0)$.

---

[1]) Arch. Sc. Phys., Genève **9**, 127 (1900).

[2]) P. Walden und R. Swinne, loc. cit. S. 728, 737, 745—748.

[3]) R. Schiff, Lieb. Ann. **223**, 47 (1884).

[4]) R. Schiff, Wied. Beibl. **9**, 559 (1885).

[5]) W. Kistiakowsky, Ann. de l'Inst. Polytechn. de St. Pétersbourg **1**, 448—449 (1904).

Dimethylhexamethylen,

$C_6H_{10}(CH_3)_2$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0219$ $(19{\cdot}0^0 \div 110{\cdot}7^0)$.

Als weiteres Beispiel zur Erhöhung der Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ beim fortschreitenden Ersatz von H durch C_6H_5 seien angeführt:

Benzylalkohol[1]),

$(C_6H_5).CH_2.(OH)$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0139$, $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 1{\cdot}64$ $(47{\cdot}6^0 \div 82{\cdot}0^0)$.

Benzhydrol[1]),

$(C_6H_5)_2.CH.(OH)$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0205$, $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}10$ $(73{\cdot}55^0 \div 90{\cdot}9^0)$.

Triphenylcarbinol[1]),

$(C_6H_5)_3.C(OH)$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0237$, $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}11$ $(163{\cdot}8^0 \div 190{\cdot}5^0)$.

Tabelle 3.

Hexaäthylbenzol, $C_{18}H_{30}$. M = 246·3.

Präparat Kahlbaum; $Ep._{760} = 298{\cdot}0^0 \div 298{\cdot}5^0$ (i. D.).

Gelblich gefärbte Schmelze. $Kp. = 126^0$.

$r = 0{\cdot}014\,73$.

t^0	$h_{korr.}$	a^2	Ma^2	$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$
127·0	3·684₅	0·05427	13·368	0·0358
148·8	3·467	0·05107	12·588	

Um wieder an einem Beispiel den Anstieg des Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ beim fortschreitenden Ersatz von H durch C_2H_5 zu zeigen, seien die betreffenden Werte für Benzol und Äthylbenzol mitgeteilt:

Benzol[2]),

$(C_6H_5)H$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0184$ $(6{\cdot}5^0 \div 79{\cdot}9^0)$.

Äthylbenzol[2]),

$(C_6H_5)(C_2H_5)$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0211$ $(4{\cdot}5^0 \div 135{\cdot}9^0)$.

Hexaäthylbenzol,

$C_6(C_2H_5)_6$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0358$ $(127{\cdot}0^0 \div 148{\cdot}8^0)$.

---

[1]) J. T. Hewitt u. J. F. Winmill, Journ. Chem. Soc. Lond. **91**, I, 426—427 (1907).

[2]) R. Schiff, Lieb. Ann. **223**, 66—67 (1884).

Tabelle 4.

Myricylalkohol, $C_{30}H_{62}O$. $M = 438{\cdot}6$.

Präparat Kahlbaum; fraktioniert bei ca. 290° und ca. 1 (?) mm *Hg*.

$Kp. = 84{\cdot}5^0$, $= 85{\cdot}0^0$ (Beilstein).

Das so erhaltene Präparat war geschmolzen schwach braunrot gefärbt; der also eingetretenen Zersetzung wegen mögen die nachstehenden Werte als Annäherungswerte betrachtet werden.

$r = 0{\cdot}019\,30$.

t^0	$h_{korr.}$	a^2	Ma^2	$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$	
89·2	3·514$_5$	0·06783	29·750		
				0·0602	
103·5	3·422$_0$	0·06604	28·967		0·0574
				0·0548	
116·5	3·329$_5$	0·06426	28·184		

Im Vergleich mit den ersten Gliedern der Alkoholreihe ist eine äusserst starke Erhöhung der Werte für $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ zu verzeichnen.

Methylalkohol[1]),

$CH_3.(OH)$ $\qquad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0065 \qquad (70{\cdot}0^0 \div 130{\cdot}0^0)$.

Amylalkohol[1]),

$C_5H_{11}.(OH)$ $\qquad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0139 \qquad (78{\cdot}3^0 \div 132{\cdot}2^0)$.

Myricylalkohol,

$C_{30}H_{61}.(OH)$ $\qquad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0574 \qquad (89{\cdot}2^0 \div 116{\cdot}5^0)$.

Tabelle 5.

Aconitsäuretriäthylester, $C_{12}H_{18}O_6$. $M = 258{\cdot}4$.

$d^{25}_{4\,vak.} = 1{\cdot}0961$; $d^{50}_{4\,vak.} = 1{\cdot}0722$; $d^{70}_{4\,vak.} = 1{\cdot}0528$; $d^{90}_{4\,vak.} = 1{\cdot}0332$.

$$\eta^{25}_{abs.} = 0{\cdot}008\,91\,\frac{1{\cdot}0961\,.\,1385}{0{\cdot}9971\,.\,116{\cdot}0} = 0{\cdot}117.$$

$r = 0{\cdot}01930$.

t^0	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
20·3	3·207	0·06190	1·1006	33·44	1271·7		
						0·0343	3·09
34·8	3·107	0·05997	1·0867	31·98	1226·8		
						0·0354	3·09
51·0	2·992	0·05775	1·0712	30·36	1176·8		
						0·0353	3·18
69·7	2·859$_5$	0·05519	1·0531	28·53	1117·3		
						0·0346	3·04
90·6	2·714$_5$	0·05239	1·0326	26·55	1053·7		

Bei diesem, die Struktur $CH(COOC_2H_5):C(COOC_2H_5).CH_2(COOC_2H_5)$ besitzenden Ester konnte der Einfluss der doppelten Bindung wegen

[1]) W. Ramsay u. S. Shields, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 468 (1893).

Mangels der Daten für den entsprechenden Tricarballylsäureester nicht studiert werden.

Tabelle 6.

Sebacinsäurediäthylester, $C_{14}H_{26}O_4$. $M = 258{\cdot}2$.

Präparat Kahlbaum; $Ep._{1\cdot5} = 162 \div 163^\circ$ (i. D.); $Ep = 307 \div 308^\circ$ (Neison) $Kp. = +1{\cdot}25^\circ$ (nach fraktionierter Kristallisation, welche übrigens den Schmelzpunkt nur wenig erhöhte)[1].

$d^{25}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}9575$; $d^{50}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}9364$; $d^{70}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}9197$; $d^{90}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}9031$.

$$\eta^{25}_{\text{abs.}} = 0{\cdot}00891 \frac{0{\cdot}9575 \,.\, 736}{0{\cdot}9971 \,.\, 116{\cdot}0} = 0{\cdot}0542.$$

$r = 0{\cdot}01930$.

t	$h_{\text{korr.}}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
22·5	3·507	0·06769	0·9596	31·88	1328·7		
						0·0385	3·30
38·7	3·382	0·06527	0·9459	30·30	1275·2		
						0·0379	3·23
55·8	3·252	0·06276	0·9316	28·70	1220·0		
						0·0377	3·18
75·0	3·107	0·05997	0·9156	26·95	1158·9		
						0·0373	3·14
97·6	2·937	0·05668	0·8968	24·95	1087·9		

Tabelle 7.

Sebacinsäurediisoamylester, $C_{20}H_{38}O_4$. $M = 342{\cdot}3$.

Präparat Kahlbaum; $Ep._{2\div3} = 202 \div 203^\circ$ (i. D.).

Der schwach gelblich gefärbte Mittellauf des Destillats wurde (aus dem Schmelzfluss) fraktioniert kristallisiert und dabei ein farbloses Präparat mit $Kp. = -18^\circ$ in guter Ausbeute erhalten[2].

$d^{25}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}9230$; $d^{50}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}9039$; $d^{70}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}8891$; $d^{90}_{4\,\text{vak.}} = 0{\cdot}8741$.

$$\eta^{25}_{\text{abs.}} = 0{\cdot}00891 \frac{0{\cdot}9230 \,.\, 1690}{0{\cdot}9971 \,,\, 116{\cdot}0} = 0{\cdot}120.$$

$r = 0{\cdot}01930$.

t	$h_{\text{korr.}}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
23·5	3·412	0·06585	0·9240	29·87	1540·3		
						0·0426	3·32
35·9	3·332	0·06431	0·9147	28·87	1499·3		
						0·0430	3·28
52·0	3·227	0·06228	0·9024	27·59	1445·5		
						0·0429	3·27
64·8	3·147	0·06074	0·8930	26·62	1404·8		
80·5	3·042	0·05871	0·8812	25·39	1351·9		
						0·0441	3·27
95·1	2·944₅	0·05683	0·8703	24·28	1304·1		

Die beiden Sebacinsäureester geben wieder ein Beispiel ab für die Erhöhung der beiden Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ beim

---

[1]) Nach Neison [Journ. Chem. Soc. London **29**, 318—319 (1876)] beträgt $Kp. -3{\cdot}5 \div -4^\circ$; während nach der fraktionierten Destillation bereits $^2/_3$ unserer Präparate bei $+1^\circ$ fest blieben.

[2]) Vgl. damit die Angaben von Neison (Journ. Chem. Soc. London **29**, 322 (1876)].

Übergang von niedern Gliedern homologer Reihen zu den entsprechend höhern.

Oxalsäurediäthylester[1])

$(COOC_2H_5)_2$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0221$ $(0 \div 186^0)$

↓

Sebacinsäurediäthylester

$C_8H_{16}:(COOC_2H_5)_2$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0385 \div 0.0373$ $(22.5 \div 97.6^0)$

$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 3.30 \div 3.14$

↓

Sebacinsäurediamylester

$C_8H_{16}:(COOC_5H_{11})_2$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0426 \div 0.0441$ $(23.5^0 \div 95.1^0)$

↑

$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 3.32 \div 3.27$

Malonsäurediamylester[2])

$CH_2:(COOC_5H_{11})_2$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0311$ $(23.0 \div 100.4^0)$

$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2.69 \div 2.65$

Tabelle 8.

Brom-*n*-buttersäure-*l*-amylester, $C_9H_{17}O_2Br$. $M = 237.1$.

Präparat Walden; $Ep._{11} = 105 \div 105.5$ (i. D.).

$d^{25}_{4\,vak.} = 1.1956$; $d^{50}_{4\,vak.} = 1.1682$; $d^{70}_{4\,vak.} = 1.1465$; $d^{90}_{4\,vak.} = 1.1248$.

$r = 0.01930$.

t	$h_{vak.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
17.1	2.507$_5$	0.04839	1.2042	28.60	968.0		
						0.0264	2.50
44.9	2.347	0.04530	1.1739	26.10	898.4		
						0.0274	2.55
75.8	2.162	0.04173	1.1402	23.35	819.6		
						0.0272	2.59
103.5	1.997	0.03854	1.1102	20.81	747.7		

Bereits früher[3]) haben wir eine Erhöhung der charakteristischen Grössen $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ beim Ersatz von H durch Cl an mehrern Estern feststellen können. Wie aus nachstehendem zu ersehen ist, wirkt im selben Sinne auch die Bromsubstitution.

---

[1]) R. Schiff, Wied. Beibl. **9**, 560 (1885).

[2]) P. Walden und R. Swinne, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 743 (1912).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 746 (1912).

Buttersäureamylester[1])

$$C_3H_7COOC_5H_{11} \qquad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0255 \div 0{\cdot}0262 \qquad (48{\cdot}6 \div 109{\cdot}3^0)$$

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}43 \div 2{\cdot}44$$

Tabelle 9.

Acetylentetrachlorid, $(CHCl_2)_2$. $M = 167{\cdot}9$.

Präparat Kahlbaum; $Ep._{756\cdot 3} = 146{\cdot}2 \div 146{\cdot}7$ (i. D.) (Ölbad 180°)
$= 147°$ (Beilstein)[2]).

$d^{25}_{4\,\text{vak.}} = 1{\cdot}5869$; $d^{50}_{4\,\text{vak.}} = 1{\cdot}5482$; $d^{70}_{4\,\text{vak.}} = 1{\cdot}5167$; $d^{90}_{4\,\text{vak.}} = 1{\cdot}4848$.

$r = 0{\cdot}01930$.

t	$h_{\text{korr.}}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
22·5	2·314₅	0·04467	1·5908	34·88	778·9		
						0·0201	2·33
40·6	2·202	0·04250	1·5631	32·61	736·7		
						0·0197	2·27
60·3	2·082	0·04018	1·5320	30·22	691·9		
						0·0202	2·31
76·3	1·982	0·03825	1·5067	28·29	655·0		
						0·0194	2·20
92·2	1·887	0·03642	1·4813	26·48	620·1		

Tabelle 10.

Acetylentetrabromid, $(CHBr_2)_2$. $M = 345{\cdot}7$.

Präparat Kahlbaum; $Ep._{1\cdot 5} \sim 97°$ (i. D.).

$d^{25}_{4\,\text{vak.}} = 2{\cdot}9529$[3]); $d^{50}_{4\,\text{vak.}} = 2{\cdot}8970$; $d^{70}_{4\,\text{vak.}} = 2{\cdot}8522$.

$r = 0{\cdot}01930$.

t	$h_{\text{korr.}}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
19·3	1·724₅	0·03343	2·9656	48·46	1156·4		
						0·0220	2·54
46·0	1·637	0·03159	2·9059	45·00	1088·5		
						0·0218	2·40
73·5	1·547	0·02986	2·8444	41·68	1022·3		
						0·0214	2·37
100·7	1·459₅	0·02817	2·7836	38·49	958·0		

Es sei hier hervorgehoben, dass Molargewichtsbestimmungen von Acetylentetrabromid in Acetonlösung (nach der Siedemethode) den normalen Wert für M ergeben haben[4]).

[1]) J. Homfray und Th. A. Guye, Journ. Chim. Phys. **1**, 518 (1903).

[2]) Die von Th. J. Patterson und D. Thomson angegebene Siedetemperatur unter verändertem Druck: $Ep._{15} = 94 \div 100°$ [Journ. Chem. Soc. London **93**, 366 (1908)] ist zweifellos falsch. Wir konnten nämlich bei unserem Präparat $Ep._{17} = 55°$ (Ölbad 100°) feststellen. Die Dichten stimmen besser überein; nach diesen Autoren ist:

$$d_4^{26\cdot 62} = 1{\cdot}58995.$$

[3]) In sehr guter Übereinstimmung mit den Dichtebestimmungen zwischen 20 und 30° durch Th. J. Patterson und D. Thomson [a. a. O., S. 369]: nach diesen $d_4^{23\cdot 78} = 2{\cdot}95518$, aus unsern Werten extrapoliert $d^{23\cdot 8}_{4\,\text{vak.}} = 2{\cdot}9557$.

[4]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 562 (1910).

Tabelle 11.

Dichlorbrommethan, $CHCl_2Br$. $M = 163{\cdot}8$.

Präparat Kahlbaum; $Ep._{756} = 88{\cdot}5 \div 89{\cdot}5$ (über K_2CO_3) [im Ölbad 122°]
$Ep. = 90{\cdot}2$[1]) (Timmermans[1]).

$d^{25}_{4\,vak.} = 1{\cdot}9687$; $d^{50}_{4\,vak.} = 1{\cdot}9135$; $d^{70}_{4\,vak.} = 1{\cdot}8690$.

$r = 0{\cdot}01930$.

t	$h_{korr.}$	a^2	d	γ	E_0	$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
22·5	1·669$_5$	0·03222	1·9742	31·22	594·1		
						0·0165	2·07
44·0	1·557	0·03005	1·9268	28·42	549·6		
						0·0163	2·02
61·5	1·467	0·02831	1·8880	26·24	514·3		
						0·0165	2·02
84·5	1·347	0·02600	1·8366	23·44	467·9		

Zieht man zum Vergleich Chloroform heran, so sieht man, dass der Ersatz von Cl durch Br hier wenig erhöhend auf die Koeffizienten $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ wirkt.

Chloroform[2])

$CHCl_3$ $\quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0159, \quad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}02 \quad (10{\cdot}2 \div 45{\cdot}5)$

$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0163, \quad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}01 \quad (45{\cdot}5 \div 77{\cdot}6)$

Sehr deutlich tritt diese Erscheinung beim Paar Acetylentetrachlorid → Acetylentetrabromid auf, augenscheinlich, dank der Summierung der Einzelwirkungen.

Acetylentetrachlorid

$C_2H_2Cl_4 \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0201 \div 0{\cdot}0194; \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}30 \div 2{\cdot}20 \quad (22{\cdot}5 \div 92{\cdot}2^0)$

Acetylentetrabromid

$C_2H_2Br_4 \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0220 \div 0{\cdot}0214; \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}54 \div 2{\cdot}37 \quad (19{\cdot}3 \div 100{\cdot}7^0)$

Das folgende Beispiel illustriert auch den Einfluss der Cl-, resp. Br-Substitution an Stelle von H, wenn man diese Daten mit den obenstehenden vergleicht.

Äthylenchlorid[3])

$C_2H_4Cl_2 \quad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0170 \quad (8{\cdot}0 \div 83{\cdot}3^0)$

---

[1]) Bull. Soc. Chim. Belg. **25**, 300 (1911).
[2]) W. Ramsay und E. Aston, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 89 (1894).
[3]) R. Schiff, Lieb. Ann. **223**, 72 (1884).

Äthylenbromid[1])

$C_2H_4Br_2$ $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0177$; $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}16$ $(12{\cdot}2 \div 77{\cdot}2^0)$

Erwähnt seien noch die Paare Chlorbenzol[2]) → Brombenzol[2]), Chlortoluol[2]) → Bromtoluol[2]).

Chlorbenzol

C_6H_5Cl $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0198$ $(0 \div 133{\cdot}5^0)$

Brombenzol

C_6H_5Br $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0212$ $(0 \div 157{\cdot}0^0)$

Chlortoluol

C_7H_7Cl $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0211$ $(0 \div 159{\cdot}5^0)$

Bromtoluol

C_7H_7Br $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0221$ $(0 \div 182{\cdot}5^0)$

Vergleicht man die Werte der Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ (für $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ liegen keine Angaben vor!) von Jodiden mit denjenigen der entsprechenden Bromide, so lässt sich im allgemeinen eine weitere geringe Steigerung der Werte feststellen. Die in nachstehender Tabelle zusammengestellten Daten sind auf Grund einer Arbeit von Schiff[3]) berechnet und stellen die Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ der angeführten Alkylbromide, resp. -jodide dar.

Tabelle 12.

Flüssigkeit	-bromid		-jodid	
Äthyl-	0·0152	$(0 \div 38{\cdot}4^0)$	0·0160	$(0 \div 72{\cdot}2^0)$
Propyl-	0·0176	$(0 \div 71{\cdot}0^0)$	0·0177	$(0 \div 102{\cdot}5^0)$
Isopropyl-	0·0178	$(0 \div 60{\cdot}5^0)$	0·0177	$(0 \div 89{\cdot}0^0)$
Allyl-	0·0179	$(0 \div 70{\cdot}0^0)$	0·0185	$(0 \div 102{\cdot}0^0)$
Isobutyl-	0·0193	$(0 \div 90{\cdot}5^0)$	0·0190	$(0 \div 114{\cdot}5^0)$
Isoamyl-	0·0202	$(0 \div 118{\cdot}5^0)$	0·0214	$(0 \div 148{\cdot}0^0)$

[1]) W. Ramsay und E. Aston, Zeitschr. f. physik. Chemie 15, 12 (1894).
[2]) R. Schiff, Beibl. 9, 560 (1885).
[3]) Wied. Beibl. 9, 560 (1885).

Bereits in unserer letzten Arbeit[1]) haben wir auf den Einfluss des Ersatzes von O durch S hingewiesen; es mögen hier noch mehrere Beispiele mitgeteilt werden, die dasselbe Bild zeigen.

Diäthyläther[2])

$(C_2H_5)_2O$ $\qquad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0172 \qquad (5.8 \div 34.6^0)$

Diäthylsulfid[3])

$(C_2H_5)_2S$ $\qquad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0197 \qquad (0 \div 91.5^0)$

Phosphoroxychlorid[3])

$POCl_3$ $\qquad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0169 \qquad (0 \div 107.5^0)$

Phosphorsulfochlorid[3])

$PSCl_3$ $\qquad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0203 \qquad (0 \div 125.0^0)$

Es wird also auch hier durch das schwerere Atom eine Erhöhung der Werte von $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ erzielt; dasselbe beobachten wir auch in folgender Reihe, welche die Elemente der IV. Reihe enthält:

$$C \rightarrow Si \rightarrow Sn.$$

Kohlenstofftetrachlorid[4])

CCl_4 $\qquad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0180; \quad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2.10 \qquad (11.8 \div 78.0^0)$

Siliciumtetrachlorid[5])

$SiCl_4$ $\qquad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0186; \quad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2.03\,(?) \qquad (18.9 \div 45.5^0)$

Zinntetrachlorid[6])

$SnCl_4$ $\qquad \frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0.0211; \quad \frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2.25 \qquad (21.7 \div 79.8^0)$

Wir haben also im Anschluss an unsere Messungsergebnisse die Veränderlichkeit der Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ ausführlich diskutiert und werden nun, bevor wir im II. Teil dieser Mitteilung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 716—717 (1912).
[2]) R. Schiff, Lieb. Ann. **223**, 74 (1884).
[3]) R. Schiff, Wied. Beibl. **9**, 560 (1885).
[4]) W. Ramsay und E. Aston, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 91 (1894).
[5]) W. Ramsay und J. Shields, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 465 (1893).
[6]) W. Kistiakowsky, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**[1], 83 (1902).

darauf noch zurückkommen, andere Methoden zur Ermittlung des Molargewichts auf Grund von kapillaren Messungen anwenden.

Es ist von Dutoit und Mojoin[1]) für normale Flüssigkeiten eine Beziehung aufgestellt worden, deren Brauchbarkett für höhermolekulare Ester von uns nachgewiesen werden konnte[2]). Die betreffende Beziehung lautet:

$$M = 0{\cdot}006\,(4{\cdot}8 - \log p)\frac{T}{a_T^2};$$

hierbei bedeutet a_T^2 die spezifische Kohäsion bei der (absoluten) Temperatur T und dem Dampfdruck p (in mm Hg-Säule). In nachstehender Tabelle sind für die diesmal von uns untersuchten Flüssigkeiten die entsprechenden Werte für T, p und a_T^2 (welch letztere durch Berechnung erhalten sind), sowie die auf Grund obiger Gleichung ermittelten Werte des Molargewichts $M_{\text{kalk.}}$ neben den normalen (nach der chemischen Formel abgeleiteten) Werten von M zusammengestellt.

Tabelle 13.

Name der Flüssigkeit	T	p	a_T^2	$M_{\text{kalk.}}$	M
Undecin	383	17	0·05019	160	152
Acetylentetrachlorid	328	17	0·04066	173	168
Brombuttersaurer Amylester	378	11	0·03815	224	237
Aconitsaurer Triäthylester	410	1	0·04271	256	258
Sebacinsaurer Diäthylester	435	1·5	0·04738	255	258

Falls Fehler bis 6% zugelassen werden, erscheinen alle die Stoffe nach Dutoit-Mojoin als normal; dabei tritt die grösste Abweichung im Sinne einer schwach dissociierten Flüssigkeit beim Brombuttersäureisoamylester auf, ganz wie in unserer letzten Mitteilung[3]) die grössten Abweichungen in gleichem Sinne beim Malonsäurediisoamylester und Hydrozimtsäureisopropylester konstatiert wurden: es liegt hier eine Wirkung der Seitenkette vor.

Wenden wir nun die von Walden[4]) gegebene Gleichung an, die den Vergleich verschiedener Flüssigkeiten bei ihren normalen (absoluten) Siedetemperaturen T_σ durchführt, unter Berücksichtigung der Zunahme der Komplexität der Molekeln:

$$M = 0{\cdot}00435\,\frac{T_\sigma \log T_\sigma}{a_\sigma^2}$$

(a_σ^2 bedeutet die spezifische Kohäsion bei der normalen Siedetemperatur).

[1]) Journ. Chim. Phys. 7, 169 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 79, 754 (1912).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 79, 754 (1912).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 65, 199 (1908).

Die nachstehende Tabelle enthält für die Stoffe, für welche T_σ genügend genau bekannt ist, die durch Extrapolation erhaltenen Werte für a_σ^2, sodann die auf Grund obiger Formel gewonnenen Werte für das Molargewicht $M_{\text{kalk.}}$ neben den der chemischen Formel entsprechenden M. Auch hier stimmen $M_{\text{kalk.}}$ und M innerhalb 5 % überein; es ergibt also auch hier die Waldensche Formel dasselbe Resultat, wie die von Dutoit und Mojoin[1]).

Tabelle 14.

Name der Flüssigkeit	T_σ	a_σ^2	$M_{\text{kalk.}}$	$M_{\text{theor.}}$
Octin	404	0·04062	115	110
Undecin	478	0·03509	159	152
Dichlorbrommethan	363	0·02534	160	164
Acetylentetrachlorid	420	0·02991	160	168
Hexaäthylbenzol	571	0·0290	236	246
Sebacinsäurediäthylester	580	0·02717	256	258

Während nach diesen beiden Methoden die von uns untersuchten Flüssigkeiten als normal erscheinen, müssten sie nach Ramsay-Shields, entsprechend ihren hohen Werten von $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ dissociiert sein, sobald $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ den Normalwert 2·12 überschreitet.

	Name der Flüssigkeit	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
I. Gruppe	Dichlorbrommethan	2·07 ÷ 2·02
II. Gruppe	Acetylentetrachlorid	2·33 ÷ 2·20
	Octin	2·34 ÷ 2·39
	Undecin	2·39 ÷ 2·31
	Acetylentetrabromid	2·54 ÷ 2·37
	Brombuttersäureisoamylester	2·50 ÷ 2·59
	Aconitsäuretriäthylester	3·09
	Sebacinsäurediäthylester	3·30 ÷ 3·14
	Sebacinsäurediisoamylester	3·32 ÷ 3·27

Für Flüssigkeiten mit wenig komplexer Molekel gilt die empirische Regel[2]), dass der Quotient der molaren Kohäsion beim Schmelzpunkt $Ma_{Kp.}^2$ durch die absolute Schmelztemperatur $T_{Kp.}$, nämlich:

$$\frac{Ma_{Kp.}^2}{T_{Kp.}} \sim 0.0365,$$

also angenähert konstant ist. Bei Flüssigkeiten von komplexerem Bau versagt jedoch diese Regel, indem nämlich dieser Quotient viel zu hoch

[1]) Loc. cit.

[2]) P. Walden, Z. f. Elektroch. 14, 715—718 (1908).

ausfällt und dabei symbat mit $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ (beim Schmelzpunkt) anwächst[1]). Dasselbe Bild zeigt auch folgende Zusammenstellung der in dieser Mitteilung angeführten Stoffe, für welche der Schmelzpunkt bekannt ist.

Name der Flüssigkeit	$T^0_{Kp.}$	$a^2_{Kp.}$	$\frac{Ma^2_{Kp.}}{T_{Kp.}}$	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$
Dichlorbrommethan	217	0·04010	0·0303	(2·07)
Undecin	240	0·07297	0·0463	(2·39)
Sebacinsäurediäthylester	274	0·07086	0·0667	3·30
Sebacinsäurediamylester	255	0·07106	0·0955	(3·32)

Die eingeklammerten Werte von $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ entsprechen höhern Temperaturen, als der Schmelztemperatur, da bei ihnen auf eine Extrapolation verzichtet wurde.

II. Der Charakter der Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$.

Oben wurde im Anschluss an unsere letzten Messungsergebnisse die Veränderlichkeit der Temperaturkoeffizienten der molaren Oberflächenenergie E_0 und der molaren Kohäsion Ma^2 behandelt. Nachstehend sei diese Frage ganz allgemein diskutiert und eine den additiven Charakter dieser beiden Koeffizienten zeigende Lösung geboten.

Eötvös[2]) hat im Anschluss an theoretische Ausführungen von van der Waals den Satz ausgesprochen, dass **bei übereinstimmenden Zuständen** der Temperaturkoeffizient $\frac{dE_0}{dt}$ für verschiedene Flüssigkeiten gleiche Werte aufweist. Seine experimentelle Untersuchung ergab für eine grössere Anzahl von einfach zusammengesetzten Flüssigkeiten denselben von der Temperatur unabhängigen Wert, wenigstens bei Temperaturen, welche höher sind, als die in der Mitte zwischen dem absoluten Nullpunkt und der absoluten kritischen Temperatur gelegenen.

Auch van der Waals[3]) schreibt im 2. Zusatz zu seiner „Thermodynamischen Theorie der Kapillarität“: „Bei übereinstimmenden Temperaturen würde also für alle Körper, welche dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände gehorchen, die Zunahme

---

[1]) P. Walden u. R. Swinne, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 757 (1912).
[2]) Wied. Ann. **27**, 455 (1886).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 713 (1894).

von σ_{m_M} [$= E_0$] mit der gewöhnlichen Temperatur denselben Wert haben."

Während Eötvös aus seinen Beobachtungen nur einen sehr genau begrenzten Schluss über die Gültigkeit seiner Gleichung gezogen hatte, waren Ramsay und Shields[1]) geneigt, ihre allgemeine Gültigkeit zu proklamieren. Aus den spätern, ein umfangreicheres Material umfassenden Beobachtungen lässt sich jedoch zweifellos der Schluss ziehen, dass der Vergleich von Flüssigkeiten bei sehr verschiedenen reduzierten Temperaturen unzulässig ist[2]). Hierzu tritt als weiteres erschwerendes Moment der Umstand, dass die einatomigen Stoffe eine Gruppe für sich zu bilden scheinen und nicht mit den zwei-, bzw. höheratomigen in Korrespondenz gebracht werden können[3]). Auch die übrigen normalen Stoffe zeigen Abweichungen vom Gesetz der übereinstimmenden Zustände; dies tritt z. B. zutage in dem im allgemeinen vorhandenen Anstieg der Konstante f der Dampfdruckformel von van der Waals, was bei zunehmender kritischer Temperatur und zunehmender Komplexität der Molekel zu beobachten ist[4]). Bei dem Temperaturquotienten der molaren Verdampfungswärme ist der Temperatureinfluss durch Nernst in der Troutonschen Regel[5]) zum Ausdruck gebracht worden.

Es entsteht nun die Frage, ob die Zunahme der Komplexität der Molekel auch bei unbekannter, zu hoher, normaler Siedetemperatur T_0 berücksichtigt und zu einer leicht eruierbaren, für die betreffende Flüssigkeit charakteristischen Grösse in Relation gesetzt werden kann.

In unserer letzten Mitteilung, sowie auch oben, ist bei der Diskussion der einzelnen Beobachtungsdaten gezeigt worden, dass der Temperaturkoeffizient $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ im allgemeinen noch stärker als $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ erhöht

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 433 (1893).

[2]) G. Tammann hat vor kurzem den Zusammenhang zwischen der Molekulargrösse im flüssigen und kristallisierten Zustande behandelt und auch eine Anzahl von höhern Werten von $\frac{dE_0}{dt}$ mitgeteilt. [Göttinger Nachr. 1911, S. 355—360; Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3618—3628 (1911).] Nach Tammann wird man eine Flüssigkeit mit $\frac{dE_0}{dt}$ über 2·00 im wesentlichen als normal, unter 2·00 als merklich associiert ansehen dürfen. Mit dieser Einteilung stimmen auch gewisse Erfahrungen, die an den entsprechenden Kristallen gemacht sind, überein.

[3]) H. Happel, Ann. d. Phys. [4] **13**, 340 (1904); **21**, 342 (1906).

[4]) Vgl. J. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung, Braunschweig 1907, S. 141.

[5]) W. Nernst, Göttinger Nachr. 1906, S. 19; W. Nernst, Theoretische Chemie, Stuttgart 1907, S. 329.

wird, wenn man von den untern Gliedern homologer Reihen zu den obern übergeht, wenn CH_3 durch C_6H_5, O durch S, N durch P, bzw. Sb, Cl durch Br, Br durch J usw. ersetzt werden. Um die qualitative Beziehung in eine angenähert quantitative umzugestalten, sei folgendes hervorgehoben.

Die molare Kohäsion[1]) Ma^2_σ ist für normale Flüssigkeiten bei der Siedetemperatur T_σ eine wesentlich additive Grösse, wenn auch mit konstitutivem Einschlag; das Analoge gilt für die normalen Siedetemperaturen T_σ[1]). Beide Grössen, Ma^2_σ und T_σ, lassen sich angenähert der „Valenzzahl" Σn proportional setzen; hier bedeutet Σn die Summe der Valenzen der in den betreffenden Verbindungen vorhandenen Elemente. (Eigentlich kann diese Formulierung nur für die C, H, O und N enthaltenden Stoffe aufrecht erhalten werden; bei H ist n gleich 1, bei O — gleich 2, bei N — gleich 3 und bei C — gleich 4).

Traube[2]) hat auf eine sehr einfache, angenäherte Beziehung zwischen der Summe der „Maximalvalenzen" (N) und der Summe der Quadratwurzeln der Atomgewichte $\Sigma\sqrt{A}$ der einzelnen Verbindungen hingewiesen:

$$(N) = 1{,}1\,\Sigma\sqrt{A}.$$

Hierbei muss jedoch den verschiedenen Halogenen eine verschiedene Maximalvalenz zugesprochen werden, F nämlich 4, Cl — 7, Br — 10, J — 13, während von andern Elementen z. B. He zweiwertig erscheint. Es scheint hier eine durch die chemischen Tatsachen bisher noch nicht genügend gerechtfertigte oder geklärte Höhe der Maximalvalenzen vorzuliegen. Darum ist es zweifellos einfacher, die Quadratwurzeln aus den entsprechenden Atomgewichten als charakteristische Summanden zu benutzen und die durch die konstitutiven Faktoren hervorgerufenen Abweichungen auf etwaige Regelmässigkeiten zu prüfen.

Da nun Ma^2_σ und T_σ als der Summe $\Sigma\sqrt{A}$ angenähert proportional betrachtet werden können, so wurde $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ auf die Abhängigkeit von $\Sigma\sqrt{A}$ geprüft und eine lineare Funktion gefunden. Als beste Formel zur angenäherten Berechnung des Temperaturkoeffizienten $\left(\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}\right)$ hat sich die folgende erwiesen:

$$\left(\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}\right)_{t=100} = -[0{\cdot}00027\,.\,(\Sigma\sqrt{A}) + 0{\cdot}0103].$$

[1]) Vgl. P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie 65, 278—285 (1909).
[2]) Physik. Zeitschr. 10, 669 (1909).

Bei den normalen Flüssigkeiten mit kleinern Werten für $\Sigma\sqrt{A}$ wird die Temperatur die Grösse von $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$, soweit bekannt, kaum beeinflussen, zum Teil wahrscheinlich wegen der grössern Nähe des kritischen Gebiets. Bei den höhermolekularen Flüssigkeiten ist zweifellos ein Temperatureinfluss vorhanden, so dass man sich auf ein kleineres Temperaturintervall beschränken muss, um den Temperaturkoeffizienten zu berechnen. Hierzu haben wir 100° gewählt, um höherschmelzende Stoffe zum Vergleich heranziehen zu können. In den beigegebenen Tabellen sind für über 300 Flüssigkeiten die Werte für $\Sigma\sqrt{A}$, $\left(\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}\right)_{exp.}$ und $\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta t}\right)_{exp.}$ nebst dem Temperaturbereiche mitgeteilt, sowie auch die nach unsern Formeln berechneten Werte für $\left(\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}\right)_{kalk.}$ und $\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta t}\right)_{kalk.}$

Die Prüfung der Daten für den Temperaturkoeffizienten der molaren Oberflächenenergie $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ auf eine entsprechende Beziehung zu derselben charakteristischen Grösse $\Sigma\sqrt{A}$ hat folgende analoge, zur angenäherten Beziehung geeignete Formel ergeben:

$$\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = -[1{\cdot}90 + 0{\cdot}011\,(\Sigma\sqrt{A})].$$

Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass sich die $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$-Werte durch eine grössere Temperaturkonstanz auszeichnen und sich auch besser, als die $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$-Werte, durch eine lineare Funktion darstellen lassen.

In den Tabellen sind zugleich Angaben über die Autoren[1]) und ihre Arbeitsmethode gemacht: es wurden allein Messungen benutzt, die die Steighöhenmethode anwenden; Dampf bedeutet, dass die Untersuchung im Vakuum, während Luft — bei Luftzutritt ausgeführt ist.

---

[1]) Es sind wohl alle erreichbaren Arbeiten seit 1884 durchgerechnet worden; bewusst ist verzichtet worden, die Angaben von G. Carrara u. G. Ferrari [Gazz. chim. ital. **36**, I, 419 (1906)] zu verwenden, da ihre Werte ganz und gar von den von den obigen Forschern erhaltenen abweichen.

E. Aston u. W. Ramsay, Journ. Chem. Soc. London **65**, 167—173 (1894).

E. C. C. Baly u. F. G. Donnan, Journ. Chem. Soc. London **81**, 907 (1902); dazu Korrektur Rudorf, Ann. d. Phys. [4] **29**, 764 (1909)

J. Bolle u. Ph. A. Guye, Journ. Chim. Phys. **3**, 39—49 (1905).

P. Dutoit u. L. Friderich, Arch. sc. phys. et. nat. Genève [4] **7**, 105—132 (1909). [Fortsetzung der Anmerkung auf S. 304.

Nr.	Formel	Name	$\Sigma\sqrt{A}$	Temperaturintervall	$\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta t}\right)_{exp.}$	$\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta t}\right)_{kalk.}$	$\left(\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}\right)_{exp.}$	$\left(\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}\right)_{kalk.}$	Grenz-schicht	Autor
		Elemente.								
1	A	Argon	6·32	—188·37° ÷ —183·99°	2·02	1·97	0·0116	0·0120	Dampf	*Baly* u. *Donnan*
2	N_2	Stickstoff	7·49	—203 ÷ —188	2·00	1·98	0·0121	0·0123	„	„
3	O_2	Sauerstoff	8·00	—203 ÷ —183	1·92	1·99	0·0107	0·0125	„	„
4	Cl_2	Chlor	11·91	— 62 ÷ — 29	2·02	2·03	0·0135	0·0135	„	*Johns.* u. *Mc Intosh*
5	Br_2	Brom	17·88	0 ÷ 59	—		0·0146	0·0151	Luft	*Schiff* II.
6	P_4	Phosphor	22·27	78·3 ÷ 132·1	2·20	2·14	0·0177	0·0163	Dampf	*Aston* u. *Ramsay*
		Kohlenwasserstoffe.								
1	C_5H_8	Vinyltrimethylen	25·35	20·4 ÷ 54·7	—		0·0178	0·0171	„	*Kistiakowsky* I
2	C_6H_6	Benzol[1])	26·81	80 ÷ 120	2·10	2·19	0·0172	0·0175	„	*Ramsay* u. *Shields*
3	C_5H_{10}	Amylen	27·36	4·3 ÷ 36·8	—		0·0191	0·0177	Luft	*Schiff* I
4	C_6H_{10}	Diallyl	30·82	4·1 ÷ 58·4	—		0·0198	0·0186	„	„
5	C_7H_8	Toluol	32·28	78·4 ÷ 132·5	2·01	2·25	0·0184	0·0190	Dampf	*Ramsay* u. *Aston*
6	C_6H_{12}	Methylpentamethylen	32·83	80·0 ÷ 130·4	—		0·0183	0·0192	„	*Kistiakowsky* II
7	C_6H_{14}	*n*-Hexan	36·85	8·2 ÷ 62·5	2·11	2·30	0·0201	0·0201	„	*Dutoit* u. *Friderich*
8	C_8H_{10}	Äthylbenzol	37·75	80·2 ÷ 131	2·10	2·31	0·0204	0·0205	„	*Kistiakowsky* I
9	C_8H_{10}	*m*-Xylol	37·75	15·7 ÷ 74·9	2·18	2·31	0·0203	0·0205	„	*Dutoit* u. *Friderich*
				74·9 ÷ 136·7	2·22		0·0210		„	
10	C_8H_{10}	*o*-Xylol	37·75	5·9 ÷ 141·1	—		0·0204	0·0205	Luft	*Schiff* I„
11	C_8H_{10}	*p*-Xylol	37·75	4 ÷ 138·1	—		0·0202	0·0205	„	„
12	C_7H_{14}	Methylhexamethylen	38·30	19 ÷ 129	2·11	2·32	0·0200	0·0206	Dampf	*Kistiakowsky* II
13	C_8H_{14}	Octin	41·77	57 ÷ 92·8	2·31	2·36	0·0230	0·0216	Luft	*Walden* u. *Swinne* II
14	$C_{10}H_8$	Naphtalin	42·67	127·2 ÷ 177	2·29	2·37	0·0226	0·0218	Dampf	*Dutoit* u. *Friderich*
15	C_9H_{12}	Mesitylen[2])	43·22	7·4 ÷ 108·4	2·15	2·38	0·0208	0·0220	„	
16	C_9H_{12}	*p*-Äthyltoluol	43·22	4·5 ÷ 161·8	—		0·0222	0·0220	Luft	*Schiff* I„
17	C_9H_{12}	*n*-Propylbenzol	43·22	4·5 ÷ 158·7	—		0·0227	0·0220	„	„
18	C_8H_{16}	Caprylen	43·78	20·7 ÷ 80·1	2·27	2·38	0·0230	0·0221	Dampf	*Kistiakowsky* I
				80·1 ÷ 131·6	2·35		0·0250		„	„
19	C_8H_{16}	Diisobutylen	43·78	18·9 ÷ 80·2	—		0·0226	0·0221	„	„
				80·2 ÷ 131·1	—		0·0233		„	„

[1]) Schiff I gibt: $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0184$ (6·7 ÷ 79·9°). [2]) Schiff I gibt: $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t} = 0{\cdot}0221$ (4·5 ÷ 165°).

Nr.	Formel	Name	$\Sigma\sqrt{A}$	Temperaturintervall	$\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta t}\right)_{exp.}$	$\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta t}\right)_{kalk.}$	$\left(\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}\right)_{exp.}$	$\left(\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}\right)_{kalk.}$	Grenz-schicht	Autor
		Kohlenwasserstoffe (Forts.).								
20	C_8H_{16}	Dimethylhexamethylen	43·78	19·4° ÷ 110·7°	—		0·0219	0·0221	Dampf	*Kistiakowsky* II
				110·7 ÷ 131	—		0·0233			
20a	C_8H_{18}	*n*-Octan	45·78	15·5 ÷ 78·3	2·24	2·40	0·0226	0·0227	„	*Ramsay* u. *Shields*
21	C_8H_{18}	Diisobutyl	45·78	6·2 ÷ 107·4	—		0·0258	0·0227	Luft	*Schiff* I
22	$C_{10}H_{14}$	Durol	48·70	108·5 ÷ 210·2	2·14	2·44	0·0223	0·0234	Dampf	*Dutoit* u. *Friderich*
23	$C_{10}H_{14}$	Cymol	48·70	3·4 ÷ 176·2	—		0·0247	0·0234	Luft	*Schiff* I
24	$C_{10}H_{16}$	Terpentinöl	50·70	0 ÷ 168·2	—		0·0261	0·0240	„	*Schiff* II
25	$C_{12}H_{10}$	Diphenyl	51·61	129·2 ÷ 179·7	2·22	2·47	0·0222	0·0242	Dampf	*Dutoit* u. *Friderich*
26	$C_{12}H_{10}$	Acenaphten	51·61	128·6 ÷ 178·7	2·31	2·47	0·0224	0·0242	„	„
27	$C_{11}H_{16}$	Pentamethylbenzol	54·17	108·1 ÷ 207·4	2·16	2·49	0·0231	0·0249	„	„
28	$C_{10}H_{22}$	Diisoamyl	56·73	2·6 ÷ 159·1	—		0·0275	0·0258	Luft	*Schiff* I
29	$C_{13}H_{12}$	Diphenylmethan	57·08	107·9 ÷ 210·4	2·25	2·53	0·0217	0·0257	Dampf	*Dutoit* u. *Friderich*
30	$C_{10}H_{20}$	Menthan	67·51	18·35 ÷ 110·9	—		0·0238	0·0255	„	*Kistiakowsky* II
				110·9 ÷ 182	—		0·0253		„	„
31	$C_{11}H_{20}$	Undecin	58·18	20·3 ÷ 55·6	2·40	2·54	0·0245	0·0260	Luft	*Walden* u *Swinne* II
				55·6 ÷ 92·5	2·32		0·0241		„	„
32	$C_{14}H_{14}$	Dibenzyl	62·55	108·3 ÷ 210·2	2·53	2·59	0·0277	0·0272	Dampf	*Dutoit* u. *Friderich*
33	$C_{18}H_{30}$	Hexaäthylbenzol	92·36	127 ÷ 148·8	—	—	0·0358	0·0353	Luft	*Walden* u *Swinne*
		Ester.								
1	$C_2H_4O_2$	Ameisensäuremethylester	18·94	50 ÷ 150	2·04	2·11	0·0154	0·0154	Dampf	*Ramsay* u. *Shields*
2	$C_3H_6O_2$	Ameisensäureäthylester	24·42	80 ÷ 131·6	2·02	2·17	0·0167	0·0169	„	*Ramsay* u. *Aston* II
3	$C_3H_6O_2$	Essigsäuremethylester	24·42	78·2 ÷ 132·4	2·11	2·17	0·0169	0·0169	„	„
4	$C_4H_8O_2$	Ameisensäurepropylester	29·89	85 ÷ 131·7	2·11	2·23	0·0184	0·0184	„	„
5	$C_4H_8O_2$	Essigsäureäthylester	29·89	9·5 ÷ 77	2·16	2·23	0·0185	0·0184	„	*Guye* u. *Baud*
6	$C_4H_8O_2$	Propionsäuremethylester	29·89	78 ÷ 132·6	2·18	2·23	0·0193	0·0184	„	*Ramsay* u. *Aston* II
7	$C_5H_{10}O_2$	Ameisensäureisobutylester	35·36	5·2 ÷ 98·5	—		0·0188	0·0198	Luft	*Schiff* I
8	$C_5H_{10}O_2$	Essigsäurepropylester	35·36	100 ÷ 132·6	2·23	2·29	0·0209	0·0198	Dampf	*Ramsay* u. *Aston* II
9	$C_5H_{10}O_2$	Propionsäureäthylester	35·36	100 ÷ 132·2	2·24	2·29	0·0200	0·0198	„	„
10	$C_5H_{10}O_2$	Buttersäuremethylester	35·36	100 ÷ 132·5	2·22	2·29	0·0208	0·0198	„	„
11	$C_5H_{10}O_2$	Isobuttersäuremethylester	35·36	100 ÷ 132·2	2·25	2·29	0·0207	0·0198	„	„

12	$C_6H_{12}O_2$	Ameisensäureamylester	40·84	43·8°	÷ 109·2°	2·13	2·35	0·0200	0·0213	Dampf	*Homfray* u. *Guye*
13	$C_6H_{12}O_2$	Essigsäurebutylester	40·84	6	÷ 112·8	—		0·0210	0·0213	Luft	*Schiff* I
14	$C_6H_{12}O_2$	Propionsäurepropylester	40·84	4·5	÷ 121·7	—		0·0222	0·0213	„	„
15	$C_6H_{12}O_2$	Buttersäureäthylester	40·84	4·5	÷ 118·8	—		0·0221	0·0213	„	„
16	$C_6H_{12}O_2$	Isobuttersäureäthylester	40·84	4·5	÷ 109·9	—		0·0223	0·0213	„	„
17	$C_6H_{12}O_2$	Valeriansäuremethylester	40·84	14·2	÷ 115·5	—		0·0211	0·0213	„	„
18	$C_8H_8O_2$	Benzoesäuremethylester	43·74	10·5	÷ 108·5	2·32	2·38	0·0217	0·0221	„	*Rénard* u. *Guye*
19	$C_7H_{14}O_2$	Essigsäureamylester	46·31	14·4	÷ 55·2	2·33	2·41	0·0227	0·0228	Dampf	*Homfray* u. *Guye*
20	$C_7H_{14}O_2$	Propionsäureisobutylester	46·31	7·2	÷ 137·15	—		0·0235	0·0228	Luft	*Schiff* I
21	$C_7H_{14}O_2$	Buttersäurepropylester	46·31	5·8	÷ 143·5	—		0·0235	0·0228	„	„
22	$C_7H_{14}O_2$	Isobuttersäurepropylester	46·31	5·7	÷ 134·8	—		0·0237	0·0228	„	„
23	$C_7H_{14}O_2$	Valeriansäureäthylester	46·31	14·5	÷ 133·5	—		0·0233	0·0228	„	„
24	$C_6H_{10}O_4$	Oxalsäurediäthylester	46·82	0	÷ 186	—		0·0221	0·0229	„	*Schiff* II
25	$C_6H_7O_4Cl$	Chlormaleinsäuredimethylester	49·77	52·6	÷ 75·5	2·64	2·45	0·0252	0·0237	„	*Walden* u. *Swinne* I
				75·5	÷ 100·3	2·59		0·0250		„	„
26	$C_6H_7O_4Cl$	Chlorfumarsäuredimethylester	49·77	57	÷ 76·3	2·62	2·45	0·0246	0·0237	„	„
				76·3	÷ 99·6	2·52		0·0244		„	„
27	$C_9H_{10}O_2$	Benzoesäureäthylester	49·82	0	÷ 213	—		0·0248	0·0238	„	*Schiff* II
28	$C_8H_{16}O_2$	Propionsäureisoamylester	51·78	4·5	÷ 160·5	—		0·0248	0·0243	„	*Schiff* I
29	$C_8H_{16}O_2$	Buttersäureisobutylester	51·78	5·8	÷ 157·25	—		0·0255	0·0243	„	„
30	$C_8H_{16}O_2$	Isobuttersäureisobutylester	51·78	7·9	÷ 149	—		0·0250	0·0243	„	„
31	$C_8H_{16}O_2$	Valeriansäurepropylester	51·78	15	÷ 155	—		0·0246	0·0243	„	„
32	$C_{10}H_{10}O_2$	Zimtsäuremethylester	52·68	17·6	÷ 99·7	2·38	2·48	0·0235	0·0245	„	*Walden* u. *Swinne* I
33	$C_8H_{12}O_4$	Maleinsäurediäthylester	55·76	19·1	÷ 41·4	2·52	2·51	0·0250	0·0254	„	„
				41·4	÷ 79·3	2·45		0·0249		„	„
34	$C_8H_{12}O_4$	Fumarsäurediäthylester	55·76	39·6	÷ 100·2	2·51	2·51	0·0253	0·0254	„	„
35	$C_{11}H_{10}O_2$	Phenylpropiolsäureäthylester	56·14	35·4	÷ 99·9	2·32	2·52	0·0224	0·0255	„	„
36	$C_9H_{18}O_2$	Buttersäureamylester	57·25	48·6	÷ 78·2	2·43	2·53	0·0255	0·0258	Dampf	*Homfray* u. *Guye*
				78·2	÷ 109·3	2·45		0·0262		„	„
37	$C_{11}H_{12}O_2$	Zimtsäureäthylester	58·15	45·3	÷ 76·3	2·51	2·54	0·0252	0·0260	Luft	*Walden* u. *Swinne* I
				76·3	÷ 100·3	2·42		0·0258		„	„
38	$C_9H_{18}O_2$	Valeriansäureisobutylester	58·22	14·2	÷ 57·2	2·51	2·54	0·0265	0·0260	Dampf	*Homfray* u. *Guye*
				57·2	÷ 106·5	2·43		0·0261		„	„
39	$C_8H_{11}O_4Cl$	Chlormaleinsäurediäthylester	60·71	26·3	÷ 97	2·51	2·57	0·0253	0·0264	Luft	*Walden* u. *Swinne* I
40	$C_8H_{11}O_4Cl$	Chlorfumarsäurediäthylester	60·71	15·6	÷ 98·8	(2·72)	2·57	0·0266	0·0267	„	„
41	$C_7H_{11}O_2Cl_3$	Trichloressigsäureamylester	61·19	57·5	÷ 108·5	2·46	2·57	0·0263	0·0268	Dampf	*Homfray* u. *Guye*
				108·5	÷ 151·5	2·39		0·0260		„	„
42	$C_9H_{17}O_2Br$	Brombuttersäure-*l*-amylester	65·19	17·1	÷ 75·8	2·53	2·62	0·0269	0·0279	Luft	*Walden* u. *Swinne* II
				75·8	÷ 103·5	2·59		0·0272		„	„
43	$C_{12}H_{16}O_2$	Hydrozimtsäurepropylester	65·63	47·9	÷ 99·9	2·67	2·62	0·0280	0·0280	„	*Walden* u. *Swinne* I

Nr.	Formel	Name	$\Sigma\sqrt{A}$	Temperaturintervall	$\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta t}\right)_{exp.}$	$\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta t}\right)_{kalk.}$	$\left(\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}\right)_{exp.}$	$\left(\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}\right)_{kalk.}$	Grenz-schicht	Autor
44	$C_{12}H_{16}O_2$	Hydrozimtsäureisopropylester	65·63	42·0° ÷ 71·7°	2·64	2·62	0·0269	0·0280	Luft	*Walden* u. *Swinne* I
				71·7 ÷ 100·6	2·67		0·0272		"	"
45	$C_{13}H_{14}O_2$	Phenylpropiolsäureisobutylester	67·09	34·6 ÷ 62·0	2·21	2·64	0·0221	0·0284	"	"
				62·0 ÷ 93·0	2·33		0·0237		"	"
46	$C_{12}H_{14}O_4$	*o*-Phtalsäurediäthylester	71·62	54·2 ÷ 77·8	2·67	2·69	0·0278	0·0296	"	"
				77·8 ÷ 94·1	2·57		0·0275		"	"
47	$C_{12}H_{14}O_4$	*i*-Benzoylmilchsäureäthylester	71·62	15·4 ÷ 54·4	2·92	2·69	0·0313	0·0296	Dampf	*Homfray* u. *Guye*
				54·4 ÷ 108·5	2·81		0·0304		"	"
48	$C_{14}H_{20}O_2$	Hydrozimtsäureamylester	76·58	16·0 ÷ 99·8	2·68	2·74	0·0298	0·0310	Luft	*Walden* u. *Swinne* I
49	$C_{11}H_{18}O_6$	Propionyläpfelsäurediäthylester	80·18	56·2 ÷ 107·4	2·87	2·78	0·0322	0·0319	Dampf	*Homfray* u. *Guye*
				107·4 ÷ 149·0	2·64		0·0302		"	"
50	$C_{14}H_{16}O_4$	Benzalmalonsäurediäthylester	80·56	60·2 ÷ 109·3	3·01	2·79	0·0333	0·0321	"	*Flade*
				109·3 ÷ 135·7	3·14		0·0349		"	"
51	$C_{12}H_{18}O_6$	Aconitsäuretriäthylester	83·64	20·3 ÷ 90·6	3·10	2·82	0·0348	0·0329	Luft	*Walden* u. *Swinne* II
52	$C_{13}H_{24}O_4$	Malonsäurediamylester	85·13	23·0 ÷ 79·3	2·67	2·84	0·0301	0·0333	"	*Walden* u. *Swinne* I
				79·3 ÷ 100·4	2·68		0·0320		"	"
53	$C_{12}H_{20}O_6$	Butyryläpfelsäurediäthylester	85·65	54·0 ÷ 104·6	3·05	2·84	0·0351	0·0334	Dampf	*Homfray* u. *Guye*
				104·6 ÷ 145·8	2·84		0·0338		"	"
54	$C_{14}H_{24}O_4$	Maleïnsäurediamylester	88·59	17·4 ÷ 73·2	2·66	2·87	0·0309	0·0342	Luft	*Walden* u. *Swinne* I
				73·2 ÷ 96·8	2·64		0·0319		"	"
55	$C_{14}H_{26}O_4$	Sebacinsäurediäthylester	90·60	22·5 ÷ 55·8	3·26	2·90	0·0382	0·0348	"	"
				55·8 ÷ 97·6	3·16		0·0375		"	"
56	$C_{13}H_{22}O_6$	Valeryläpfelsäurediäthylester	91·12	16·3 ÷ 107·4	3·03	2·90	0·0348	0·0349	Dampf	*Homfray* u. *Guye*
				107·4 ÷ 147·8	2·83		0·0342		"	"
57	$C_{14}H_{23}O_4Cl$	Chlorfumarsäurediamylester	93·44	27·6 ÷ 55·0	2·85	2·93	0·0334	0·0355	Luft	*Walden* u. *Swinne* I
				75·0 ÷ 100·7	2·79		0·0334		"	"
58	$C_{15}H_{26}O_4$	Citraconsäurediamylester	94·06	24·8 ÷ 99·8	2·82	2·93	0·0337	0·0357	"	"
59	$C_{15}H_{26}O_4$	Mesaconsäurediamylester	94·06	42·0 ÷ 74·5	2·80	2·93	0·0331	0·0357	"	"
				74·5 ÷ 100·1	2·84		0·0339		"	"
60	$C_{14}H_{24}O_6$	Caproyläpfelsäurediäthylester	96·59	56·2 ÷ 105·7	3·04	2·96	0·0364	0·0364	Dampf	*Homfray* u. *Guye*
				105·7 ÷ 147·7	2·88		0·0352		"	"
61	$C_{15}H_{26}O_6$	Önanthyläpfelsäurediäthylester	102·1	107·1 ÷ 147·6	2·98	3·02	0·0373	0·0379	"	"

62	$C_{18}H_{26}O_4$	o-Phtalsäurediamylester	104·5	20·0° ÷ 51·5°	3·05	3·05	0·0388	0·0385	Luft	*Walden* u. *Swinne* I
				51·5 ÷ 75·0	2·76		0·0333		„	„
63	$C_{16}H_{28}O_6$	Caprilyläpfelsäurediäthylester	107·5	17·4 ÷ 54·2	3·44	3·08	0·0421	0·0392	Dampf	*Homfray* u. *Guye*
				54·2 ÷ 146·4	2·96		0·0368		„	„
64	$C_{17}H_{30}O_6$	Pelargonyläpfels.diäthylester	113·0	54·2 ÷ 105·0	3·38	3·14	0·0430	0·0408	„	„
				105·0 ÷ 146·5	3·06		0·0393		„	„
65	$C_{18}H_{32}O_6$	Caprinyläpfels.diäthylester	118·5	55·0 ÷ 106·6	3·46	3·20	0·0448	0·0423	„	„
				106·6 ÷ 147·8	3·10		0·0402		„	„
66	$C_{20}H_{38}O_4$	Sebacinsäurediisoamylester	123·4	23·5 ÷ 52·0	3·30	3·25	0·0428	0·0436	Luft	*Walden* u. *Swinne* II
				52·0 ÷ 95·1	3·27		0·0435		„	„
67	$C_{23}H_{46}O_2$	Stearinsäureamylester	133·9	54·6 ÷ 108·4	3·34	3·37	0·0457	0·0465	Dampf	*Homfray* u. *Guye*
				108·4 ÷ 150·0	3·33		0·0465		„	„
68	$C_{34}H_{50}O_2$	Cholesterylbenzoat	176·0	181·4 ÷ 210·2	1·55	3·84	0·0183	0·0575	„	*Schenck* I
69	$C_{51}H_{98}O_6$	Tripalmitin	299·1	55·7 ÷ 76·9	5·13	5·19	0·0881		Luft	*Walden*
				76·9 ÷ 125·1	5·25		0·0911	0·0911	„	„
70	$C_{57}H_{110}O_6$	Tristearin	331·9	80·6 ÷ 105·5	5·71	5·55	0·103		„	„
				105·5 ÷ 134·7	(5·35)		0·0942	0·0099	„	„
		Oxyde.								
1	CO	Kohlenmonoxyd	7·46	—200 ÷ 187·8	2·00	1·98	0·0117	0·0123	Dampf	*Baly* u. *Donnan*
2	CO_2	Kohlendioxyd	11·46	— 24·9 ÷ 8·9	2·22	2·03	0·0147	0·0134	„	*Verschaffelt*
3	N_2O	Stickoxydul	11·49	— 24·0 ÷ 14·4	2·20	2·03	0·0150	0·0134	„	„
4	SO_3	Schwefeltrioxyd	17·66	78·3 ÷ 100·0	2·30	2·09	0·0153	0·0151	„	*Schenck* II
5	C_3H_5OCl	Epichlorhydrin	25·37	0 ÷ 116·5	—		0·0167	0·0171	Luft	*Schiff* II
6	$C_4H_{10}O$	Diäthyläther	27·90	5·8 ÷ 34·6	—		0·0172	0·0178	„	*Schiff* I
7	$C_4H_{10}O_2$	Dimethylacetat	31·90	2·8 ÷ 62·8	—		0·0195	0·0189	„	*Schiff* II
8	C_7H_8O	Anisol	36·28	9·0 ÷ 98·3	2·31	2·30	0·0200	0·0201	Dampf	*Guye* u. *Baud*
9	$C_6H_{14}O$	Methylisoamyläther	38·84	0 ÷ 91	—		0·0218	0·0207	Luft	*Schiff* II
10	$C_8H_{10}O$	Phenetol	41·75	63·6 ÷ 152·4	2·37	2·36	0·0217	0·0216	Dampf	*Guye* u. *Baud*
11	$C_8H_{10}O$	Methylparakresolat	41·75	0 ÷ 175·5	—		0·0225	0·0216	Luft	*Schiff* II
12	$C_6H_{14}O_2$	Diäthylacetal	42·84	4·5 ÷ 103·2	—		0·0234	0·0219	„	*Schiff* I
13	$C_6H_{12}O_3$	Paraldehyd	44·83	5 ÷ 124·1	—		0·0233	0·0224	„	„
14	$C_8H_{10}O_2$	Dimethylresorcin	45·75	0 ÷ 214	—		0·0236	0·0227	„	*Schiff* II
15	P_4O_6	Phosphortrioxyd	46·27	78·9 ÷ 109·4	2·40	2·41	0·0213	0·0215	Dampf	*Schenck* II
16	$C_{10}H_{12}O$	Anethol	50·69	8·3 ÷ 165	2·18	2·46	0·0210	0·0240	Luft	*Bolle* u. *Guye*
		Amine.								
1	H_3P	Phosphorwasserstoff	8·58	—103·55 ÷ 93·1	1·70	1·99	0·0118	0·0126	Dampf	*Steele, McIntosh., Arch.*
1a	C_3H_9N	n-Propylamin	23·17	20 ÷ 45	1·48	2·15	0·0144	0·0166	„	*Turner* u. *Merry*[1])

[1]) Wir benutzen diese Gelegenheit, um eine irrtümliche Bemerkung in unserer vorigen Mitteilung zurechtzustellen. Turner und Merry (Journ. Chem. Soc. **97**, 2071, [1910]) haben ihre Messungen nach dem Entfernen der Luft, also praktisch im Vakuum ausgeführt und nicht — wie wir angeben (Zeitsch. f. physik. Chemie **79**, 715, [1912]) — an der Luft.

Nr.	Formel	Name	$\Sigma\sqrt{A}$	Temperaturintervall	$\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta t}\right)_{exp.}$	$\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta t}\right)_{kalk.}$	$\left(\frac{\Delta M a^2}{\Delta t}\right)_{exp.}$	$\left(\frac{\Delta M a^2}{\Delta t}\right)_{kalk.}$	Grenzschicht	Autor
		Amine (Fortsetzung)								
2	C_5H_5N	Pyridin	26·08	17·0° ÷ 46·2°	2·23	2·19	0·0174	0·0173	Dampf	*Ramsay u. Shields*
3	$C_5H_{13}N$	Isoamylamin	28·09	20 ÷ 45	2·01	2·21	0·0179	0·0179	„	*Turner u. Merry*
				45 ÷ 60	2·01		0·0178		„	„
4	C_6H_7N	Anilin	31·55	132·1 ÷ 184·5	2·05	2·25	0·0177	0·0188	„	*Ramsay u. Shields*
5	$C_5H_{11}N$	Piperidin	32·11	46·4 ÷ 78·4	2·06	2·25	0·0182	0·0190	„	„
6	$C_6H_8N_2$	Phenylhydrazin	36·30	20 ÷ 45	2·29	2·30	0·0200	0·0202	„	*Turner u. Merry*
				45 ÷ 60	2·20		0·0191		„	„
7	C_7H_9N	Methylanilin	37·03	9·9 ÷ 108·5	1·99	2·31	0·0177	0·0203	„	*Dutoit u. Friderich*
				108·5 ÷ 210·8	2·08		0·0209		„	„
8	C_7H_9N	Benzylamin	37·03	30 ÷ 75	2·14	2·31	0·0187	0·0203	„	*Turner u. Merry*
9	C_7H_9N	*o*-Toluidin	37·03	8·1 ÷ 108·4	2·04	2·31	0·0210	0·0203	„	*Dutoit u. Friderich*
				108·4 ÷ 208·5	2·06		0·0200		„	„
10	C_7H_9N	*p*-Toluidin	37·03	107·0 ÷ 210·6	1·72	2·31	0·0155	0·0203	„	„
11	$C_6H_{14}N$	Dipropylamin	39·59	20 ÷ 45	2·29	2·34	0·0224	0·0210	„	*Turner u. Merry*
				45 ÷ 60	2·35		0·0227		„	„
12	C_9H_7N	Chinolin [1]	41·95	57·6 ÷ 149·8	2·38	2·36	0·0208	0·0216	„	*Bolle u. Guye*
13	$C_8H_{11}N$	Dimethylanilin	42·50	41·0 ÷ 154·0	2·27	2·37	0·0217	0·0218	Luft	*Rénard u. Guye*
14	$C_8H_{11}N$	Äthylanilin	42·50	7·4 ÷ 107·8	2·29	2·37	0·0211	0·0218	Dampf	*Dutoit u. Friderich*
				107·8 ÷ 210·0	2·16		0·0209		„	„
15	$C_9H_{13}N$	Dimethyl-*o*-toluidin	47·97	16·5 ÷ 151·1	2·49	2·43	0·0247	0·0233	„	„
16	$C_{10}H_{15}N$	Diäthylanilin	53·44	107·7 ÷ 210·0	2·34	2·49	0·0251	0·0247	„	„
17	$C_9H_{21}N$	Tripropylamin	56·00	30 ÷ 75	2·64	2·52	0·0281	0·0254	„	*Turner u. Merry*
18	$C_{12}H_{11}N$	Diphenylamin	56·35	77·7 ÷ 180·7	2·57	2·52	0·0252	0·0255	„	*Dutoit u. Friderich*
19	$C_{18}H_{15}P$	Triphenylphosphin	82·97	45·7 ÷ 77·7	3·18	2·81	0·0356	0·0327	Luft	*Walden u. Swinne*
				77·2 ÷ 107·1	3·32		0·0387		„	„
20	$C_{18}H_{15}Sb$	Triphenylstibin	88·37	63·1 ÷ 77·3	3·48	2·87	0·0439	0·0342	„	„
				77·3 ÷ 103·0	3·51		0·0409		„	„
21	$C_{15}H_{33}N$	Triamylamin	88·83	30 ÷ 75	3·15	2·87	0·0390	0·0343	Dampf	*Turner u. Merry*
22	$C_{21}H_{21}N$	Tribenzylamin	97·57	95 ÷ 135	3·50	2·97	0·0433	0·0366	„	„

[1]) Ramsay und Shields geben: $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}43$, $\frac{\Delta M a^2}{\Delta t} = 0{\cdot}219$ (15·4 — 78·4°).

		NO_2 enthaltend.								
1	HNO_3	Salpetersäure	16·75	11·6° ÷ 78·2°	1·45	2·08	0·0091		Dampf	*Aston u. Ramsay*
2	CH_3NO_2	Nitromethan	18·22	0 ÷ 101·5	—		0·0120	0·0152	Luft	*Schiff I*
3	N_2O_4	Stickstoffperoxyd	23·49	1·6 ÷ 19·8	2·11	2·16	0·0153	0·0166	Dampf	*Ramsay u. Shields*
4	$C_2H_5NO_2$	Nitroäthan	23·70	46·4 ÷ 79·6	1·68	2·16	0·0129	0·0166	„	„
5	$C_2H_5NO_3$	Äthylnitrat	27·69	0 ÷ 87	—		0·0147	0·0178	Luft	*Schiff I*
6	CCl_3NO_2	Chlorpikrin	33·05	0 ÷ 112	—		0·0210	0·0192	„	*Schiff II*
7	$C_6H_5NO_2$	Nitrobenzol	37·55	94 ÷ 153	2·12	2·31	0·0183	0·0204	Dampf	*Guye u. Baud*
8	$C_6H_5NO_3$	*o*-Nitrophenol	41·55	53·2 ÷ 79·7	2·42	2·36	0·0215	0·0215	„	*Hewitt u. Winmill*
9	$C_6H_5NO_3$	*m*-Nitrophenol	41·55	116·0 ÷ 147·0	1·62	2·36	0·0133	0·0215	„	„
10	$C_6H_5NO_3$	*p*-Nitrophenol	41·55	129·7 ÷ 162·5	1·83	2·36	0·0167	0·0215	„	„
11	$C_7H_7NO_2$	*o*-Nitrotoluol	43·01	103 ÷ 150	—		0·0195	0·0219	Luft	*Dutoit u. Mojoin*
				150 ÷ 196	—		0·0208		„	„
12	$C_5H_{11}NO_3$	Isoamylnitrat	44·11	0 ÷ 147	—		0·0210	0·0222	„	*Schiff II*
13	$C_9H_{12}O_3N_2$	Nitroacettoluol	62·71	109·1 ÷ 135·1	1·96	2·59	0·0189	0·0272	Dampf	*Flade*
				135·1 ÷ 150·5	2·15		0·0243		„	„
		CO enthaltend.								
1	C_2H_3OCl	Acetylchlorid	19·86	14·8 ÷ 46·2	2·04	2·11	0·0153	0·0156	„	*Ramsay u. Shields*
2	C_3H_6O	Aceton	20·42	12·9 ÷ 55·1	1·74	2·12	0·0127	0·0158	Luft	*Rénard u. Guye*
3	C_4H_8O	Methyläthylketon	25·89	41·6 ÷ 74·6	1·82	2·18	0·0144	0·0173	Dampf	*Dutoit u. Friderich*
4	$C_5H_4O_2$	Furfurol	29·34	0 ÷ 160	—		0·0172	0·0185	Luft	*Schiff II*
5	$C_3H_5O_2Cl$	Chlorameisensäureäthylester	29·37	15·1 ÷ 46·5	2·04	2·22	0·0167	0·0182	Dampf	*Ramsay u. Shields*
6	C_2HOCl_3	Chloral	29·79	19·4 ÷ 45·8	2·10	2·23	0·0180	0·0183	„	„
7	$C_5H_{10}O$	Methylpropylketon	31·36	16·7 ÷ 46·4	1·98		0·0169	0·0188	„	„
				46·4 ÷ 78·4	2·04		0·0180		„	„
8	$C_5H_{10}O$	Valeraldehyd	31·36	0 ÷ 93	—		0·0168	0·0188	Luft	*Schiff II*
9	$C_4H_6O_3$	Essigsäureanhydrid	31·88	14·9 ÷ 46·5	2·13	2·25	0·0177	0·0189	Dampf	*Ramsay u. Shields*
10	$C_5H_4O_3$	Citrakonsäureanhydrid	33·34	22·0 ÷ 79·2	1·82	2·27	0·0150	0·0193	„	*Flade*
				79·2 ÷ 110·2	1·91		0·0155		„	„
11	$C_5H_8O_2$	Acetylaceton	33·35	77·7 ÷ 109·5	1·79	2·27	0·0151	0·0193	„	„
				109·5 ÷ 139·5	1·81		0·0162		„	„
12	C_7H_6O	Benzaldehyd	34·27	15·4 ÷ 78·3	2·16	2·28	0·0185	0·0196	„	*Ramsay u. Shields*
13	$C_6H_{10}O$	Mesityloxyd	34·82	62 ÷ 127	—		0·0187	0·0197	Luft	*Dutoit u. Mojoin*
14	$C_6H_{12}O$	Pinakolin	36·83	0 ÷ 105	—		0·0206	0·0202	„	*Schiff II*
15	C_4O_4Ni	Nickelcarbonyl	37·52	198 ÷ 45·9	2·31	2·31	0·0213	0·0204	Dampf	*Ramsay u. Shields*
16	C_7H_5OCl	Benzoylchlorid	39·22	0 ÷ 194·5	—		0·0210	0·0209	Luft	*Schiff II*
17	C_8H_8O	Acetophenon	39·74	24·5 ÷ 127·2	2·12	2·33	0·0192	0·0209	Dampf	*Dutoit u. Friderich*
18	$C_7H_8O_2$	Dimethylpyron	40·28	137 ÷ 183	1·94	2·34	0·0158	0·0212	Luft	*Poma*
19	C_7H_5OBr	Benzoylbromid	42·21	120 ÷ 169	—		0·0210	0·0217	„	*Dutoit u. Mojoin*

[1]) Ramsay und Shields geben: $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2.43$, $\frac{\Delta M a^2}{\Delta t} = 0.219$ (15·4 — 78·4°).

Nr.	Formel	Name	$\Sigma\sqrt{A}$	Temperaturintervall	$\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta t}\right)_{exp.}$	$\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta t}\right)_{kalk.}$	$\left(\frac{\Delta M a^2}{\Delta t}\right)_{exp.}$	$\left(\frac{\Delta M a_0}{\Delta t}\right)_{kalk.}$	Grenz-schicht	Autor
		***CO* enthaltend (Forts.).**								
20	$C_6H_{10}O_3$	Acetessigsäureäthylester	42·82	14·8° ÷ 46·4°	2·18	2·37	0·0196	0·0218	Dampf	*Ramsay u. Shields*
21	$C_9H_{14}O$	Phoron	49·23	132 ÷ 160	—		0·0232	0·0236	Luft	*Dutoit u. Mojoin*
22	$C_{10}H_{12}O$	Cuminol	50·69	0 ÷ 237	—		0·0222	0·0240	"	*Schiff II*
23	$C_{10}H_{14}O$	Carvon	52·69	0 ÷ 227·5	—		0·0240	0·0246	"	"
24	$C_8H_{12}O_4$	Acetylacetessigester	55·76	34·0 ÷ 79·3	2·62	2·51	0·0262	0·0254	Dampf	*Flade*
				79·3 ÷ 114·7	2·69		0·0272		"	"
25	$C_{13}H_{10}O$	Benzophenon	59·07	89·4 ÷ 173·9	2·62	2·55	0·0268	0·0262	"	*Dutoit u. Friderich*
26	$C_{11}H_{12}O_3$	Formylphenylessigester	62·15	78·8 ÷ 109·3	2·66	2·58	0·0274	0·0271	"	*Flade*
				109·3 ÷ 135·3	2·77		0·0288		"	"
		Säureamide.								
1	CH_3ON	Formamid	14·22	20 ÷ 45	0·65	2·06	0·0035	0·0141	"	*Turner u. Merry*
				45 ÷ 75	0·85		0·0047		"	"
2	C_2H_5ON	Acetamid	19·68	85 ÷ 105	1·18	2·12	0·0084	0·0156	"	"
				105 ÷ 120	1·29		0·0090		"	"
3	C_3H_7ON	Propionamid	25·16	80 ÷ 105	1·32	2·18	0·0102	0·0171	"	"
				105 ÷ 120	1·37		0·0107		"	"
4	$C_3H_7O_2N$	Äthylurethan	29·16	75 ÷ 90	1·52	2·22	0·0121	0·0182	"	"
				90 ÷ 105	1·57		0·0126		"	"
5	C_7H_7ON	Benzamid	35·56	130 ÷ 150	1·16	2·29	0·0092	0·0199	"	"
				150 ÷ 170	1·35		0·0114		"	"
6	C_7H_7ON	Formanilid	35·56	60 ÷ 90	1·52	2·29	0·0128	0·0199	"	"
				90 ÷ 105	1·72		0·0151		"	"
7	$C_7H_7O_2N$	Phenylurethan	39·56	75 ÷ 90	2·22	2·33	0·0183	0·0210	"	"
				90 ÷ 105	2·40		0·0193		"	"
8	C_8H_9ON	Phenylacetamid	44·49	160 ÷ 180	1·63	2·39	0·0152	0·0223	"	"
9	C_8H_9ON	Acetanilid	44·49	120 ÷ 145	1·88	2·39	0·0169	0·0223	"	"
				145 ÷ 160	1·91		0·0176		"	"
10	$C_9H_{11}ON$	Methylacetanilid	49·96	105 ÷ 120	2·21	2·45	0·0217	0·0238	"	"
				120 ÷ 145	2·26		0·0221		"	"
11	$C_{10}H_{13}ON$	Äthylacetanilid	55·44	75 ÷ 90	2·54	2·51	0·0254	0·0253	"	"
				90 ÷ 105	2·60		0·0261		"	"

		Nitrosoamine.								
1	$C_2H_6ON_2$	Dimethylnitrosoamin	24·44	20° ÷ 45°	1·80	2·17	0·0137	0·0169	Dampf	*Turner u. Merry*
				45 ÷ 75	1·94		0·0150		"	"
2	$C_4H_{10}ON_2$	Diäthylnitrosoamin	35·38	20 ÷ 45	1·85	2·29	0·0159	0·0199	"	"
				45 ÷ 75	1·96		0·0175		"	"
3	$C_7H_8ON_2$	Phenylmethylnitrosoamin	43·77	30 ÷ 60	2·46	2·38	0·0220	0·0221	"	"
				60 ÷ 90	2·49		0.0223		"	"
		***CNS* u. *SCN* enthaltend.**								
1	C_2H_3NS	Methylsulfocyanat	19·34	0 ÷ 133	—		0·0136	0·0155	Luft	*Schiff II*
2	C_3H_5NS	Äthylsulfocyanat	24·82	17·6 ÷ 78·4	1·92	2·17	0·0153	0·0170	Dampf	*Ramsay u. Shields*
3	C_3H_5NS	Äthylisosulfocyanat	24·12	18·4 ÷ 46·0	2·07	2·17	0·0167	0·0170	"	"
4	C_4H_5NS	Allylsulfocyanat	28·28	18·4 ÷ 46·0	2·00	2·21	0 0168	0·0179	"	"
5	C_4H_5NS	Allylisosulfocyanat	28·28	0 ÷ 151·3	—		0·0165	0·0179	Luft	*Schiff II*
6	C_5H_9NS	Butylisosulfocyanat	35·76	55·2 ÷ 108·5	2·08	2·29	0·0192	0·0199	Dampf	*Bolle u. Guye*
7	C_7H_5NS	Phenylisosulfocyanat	38·67	54·8 ÷ 152·2	2·19	2·33	0.0207	0.0201	"	"
		Oxime.								
1	C_2H_5ON	Acetaldoxim	19·69	60·2 ÷ 135·7	1·58	2·12	0.0100	0·0156	"	*Flade*
2	C_3H_7ON	Propionaldoxim	25·16	23·45 ÷ 97·80	1·36	2·18	0·0106	0·0171	"	*Dutoit u. Fath*
3	C_3H_7ON	Acetoxim	25·16	63·26 ÷ 117·7	1·66	2·18	0·0135	0·0171	"	"
4	$C_5H_{11}ON$	Isovaleraldoxim	36·11	23·10 ÷ 123·0	1·62	2·30	0·0146	0·0200	"	"
5	$C_5H_{11}ON$	Methylpropylketoxim	36·11	54·10 ÷ 78·87	1·37	2·30	0·0119	0·0200	"	"
				78·87 ÷ 105·52	1·88		0·0171		"	"
6	$C_6H_{11}ON$	Mesityloxydoxim	39·57	54·60 ÷ 74·95	1·97	2·34	0·0178	0·0209	"	"
				74·95 ÷ 105·0	1·89		0·0140		"	"
7	$C_7H_{15}ON$	Önanthaldoxim	47·05	54·60 ÷ 76·78	1·46	2·42	0·0132	0·0230	"	"
				76·78 ÷ 107·15	1·65		0.0154		"	"
		***CN* enthaltend.**								
1	C_2H_3N	Acetonitril	13·68	56·1 ÷ 90·8	1·56	2·05	0·0107	0·0140	"	*Dutoit u. Friderich*
2	C_3H_5N	Propionitril	19·62	33·7 ÷ 76·5	1·74	2·11	0·0131	0 0157	"	"
3	$C_3H_2N_2$	Methylencyanid	19·89	36·1 ÷ 55·4	1·10	2·11	0·0070	0·0155	Luft	*Walden u. Swinne I*
4	C_3H_5ON	Laktonitril	23·16	45 ÷ 60	1·33	2·15	0·0106	0·0166	Dampf	*Turner u. Merry*
5	C_4H_7N	Butyronitril	24·63	34·2 ÷ 96·4	1·89	2·17	0·0156	0·0170	"	*Dutoit u. Friderich*
6	C_4H_7N	Isobutyronitril	24·63	0 ÷ 129·3	—		0·0144	0 0170	Luft	*Schiff II*
7	$C_4H_4N_2$	Äthylencyanid	25·36	80·1 ÷ 99·5	0·56	2·18	0·0082	0·0172	"	*Walden*
				99·5 ÷ 118·2	0·60		0·0097		"	"
8	C_5H_9N	Isobutylacetonitril	30·10	45 ÷ 60	1·88	2·23	0 0170	0·0184	Dampf	*Turner u. Merry*
9	C_7H_5N	Benzonitril	33·01	18·1 ÷ 78·3	2·13	2·26	0·0182	0·0192	"	*Ramsay u. Shields*

Nr.	Formel	Name	$\Sigma\sqrt{A}$	Temperaturintervall	$\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta t}\right)_{exp.}$	$\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta t}\right)_{kalk.}$	$\left(\frac{\Delta M a^2}{\Delta t}\right)_{exp.}$	$\left(\frac{\Delta M a^2}{\Delta t}\right)_{kalk.}$	Grenz-schicht	Autor
		***CN* enthaltend (Forts.).**								
10	$C_6H_{11}N$	Capronitril	33·57	0° ÷ 154·0°	—		0·0153	0·0199	Luft	*Schiff II*
11	$C_5H_7O_2N$	Äthylcyanacetat	36·09	17·5 ÷ 61·0	1·92	2·30	0·0162	0·0200	„	*Walden u. Swinne I*
				61·0 ÷ 101·3	1·84		0·0160		„	„
12	C_8H_7N	*o*-Toluonitril	38·48	60 ÷ 75	2·35	2·32	0·0221	0·0207	Dampf	*Turner u. Merry*
13	C_8H_7N	*m*-Toluonitril	38·48	60 ÷ 75	2·06	2·32	0·0189	0·0207	„	„
14	C_8H_7N	*p*-Toluonitril	38·48	60 ÷ 75	2·23	2·32	0·0209	0·0207	„	„
				55·0 ÷ 126·0	2·05		0·0188	0·0207	„	*Dutoit u. Mojoin*
15	C_8H_7N	Phenylacetonitril	38·48	30 ÷ 45	2·14	2·32	0·0185	0·0207	„	*Turner u. Merry*
				45 ÷ 60	2·32		0·0202		„	„
16	C_8H_7N	Mandelonitril	42·48	30 ÷ 45	1·88	2·37	0·0160	0·0218	„	„
				45 ÷ 60	1·95		0·0177		„	„
		Schwefelverbindungen.								
1	H_2S	Schwefelwasserstoff	7·67	—84·0 ÷ —62·2	1·91	1·98	0·0115	0·0124	„	*Steele, McIntosh., Arch.*
2	CS_2	Schwefelkohlenstoff	17·79	46·0 ÷ 61·0	2·08	2·09	0·0155	0·0151	„	*Ramsay u. Aston*
3	C_2H_6S	Äthylmerkaptan	18·61	2 ÷ 16·7	2·06	2·10	0·0156	0·0153	„	*Ramsay u. Shields*
4	$C_4H_{10}S$	Äthylsulfid	29·56	0 ÷ 91·5	—		0·0197	0·0183	„	*Schiff II*
5	C_6H_6S	Thiophenol	32·41	16·9 ÷ 58·0	2·24	2·26	0·0193	0·0191	Luft	*Walden u. Swinne I*
				58·0 ÷ 93·5	2·05		0·0181		„	„
6	$C_4H_{10}O_3S$	symm. Diäthylsulfit	41·56	62·6 ÷ 89·2	2·17	2·36	0·0203	0·0215	„	„
7	$C_4H_{10}O_3S$	asymm. Diäthylsulfit	41·56	71·5 ÷ 96·5	1·95	2·36	0·0178	0·0215	„	„
		***OH* enthaltend.**								
1	H_2O	Wasser	6·01	70 ÷ 100	1·06	1·97	0·0053	0·0119	Dampf	*Ramsay u. Shields*
				100 ÷ 130	1·15		0·0057		„	„
2	CH_4O	Methylalkohol	11·48	20 ÷ 70	0·93	2·03	0·0071	0·0134	„	„
				70 ÷ 130	1·05		0·0065		„	„
3	CH_2O_2	Ameisensäure	13·47	16·8 ÷ 46·4	0·90	2·05	0·0052	0·0139	„	„
				46·4 ÷ 79·8	0·99		0·0060		„	„
4	C_2H_6O	Äthylalkohol	16·95	20 ÷ 80	1·13	2·09	0·0076	0·0149	„	„
				80 ÷ 120	1·35		0·0106		„	„
5	$C_2H_4O_2$	Essigsäure	18·95	20 ÷ 130	0·95	2·11	0·0077	0·0155	„	„

		***OH* enthaltend (Fortsetzung).**								
6	C_3H_6O	Allylalkohol	20·42	14·8° ÷ 46·4°	1·39	2·12	0·0095	0·0158	Dampf	*Ramsay u. Shields*
				46·4 ÷ 78·4	1·40		0·0097		„	„
7	$C_2H_6O_2$	Äthylenglykol	20·95	46·1 ÷ 78·2	1·16	2·13	0·0080	0·0160	„	„
				78·2 ÷ 131·9	1·27		0·0093		„	„
8	C_3H_8O	Propylalkohol	22·42	16·4 ÷ 46·3	1·23	2·15	0·0099	0·0164	„	„
				46·3 ÷ 78·3	1·21		0·0104		„	„
9	C_3H_8O	Isopropylalkohol	22·42	16·3 ÷ 46·3	1·05	2·15	0·0081	0·0164	„	„
				46·3 ÷ 78·3	1·08		0·0083		„	„
10	$C_3H_6O_2$	Propionsäure	24·42	46·4 ÷ 79·6	1·44	2·17	0·0103	0·0170	„	„
				79·6 ÷ 132·5	1·39		0·0106		„	„
11	$C_4H_{10}O$	*n*-Butylalkohol	27·90	45·7 ÷ 77·9	1·47	2·20	0·0140	0·0178	„	„
				77·9 ÷ 131·4	1·45		0·0124		„	„
12	$C_4H_{10}O$	Isobutylalkohol	27·90	46·4 ÷ 78·4	1·40	2·20	0·0117	0·0178	„	„
				78·4 ÷ 132·25	1·53		0·0130		„	„
13	$C_4H_8O_2$	Buttersäure	29·89	46·5 ÷ 78·6	1·47	2·23	0·0197	0·0184	„	„
				78·6 ÷ 132·3	1·50		0·0163		„	„
14	$C_4H_8O_2$	Isobuttersäure	29·89	46·4 ÷ 78·4	1·42	2·23	0·0122	0·0184	„	„
				78·4 ÷ 132·2	1·47		0·0134		„	„
15	$C_3H_8O_3$	Glycerin	30·42	64·8 ÷ 74·3	1·29	2·23	0·0100	0·0185	„	*Jelisejeff u. Kurbatoff*
				74·3 ÷ 101·4	1·41		0·0119		„	„
16	C_6H_6O	Phenol	30·81	54·8 ÷ 108·2	1·73	2·24	0·0135	0·0185	„	*Bolle u. Guye*
				108·2 ÷ 150·0	1·70		0·0148		„	„
17	$C_5H_{10}O$	Amylalkohol	31·36	46·3 ÷ 78·3	1·49	2·24	0·0131	0·0188	„	*Ramsay u. Shields*
				78·3 ÷ 132·2	1·57		0·0139		„	„
18	$C_5H_{10}O$	Dimethyläthylcarbinol	31·36	3·9 ÷ 120·0	—		0·0126	0·0188	Luft	*Schiff I*
19	$C_3H_7O_2Cl$	Monochlorhydrin	31·37	17·0 ÷ 57·8	1·43	2·24	0·0110	0·0188	„	*Walden u. Swinne I*
				57·8 ÷ 98·5	1·47		0·0115		„	„
20	$C_5H_{10}O_2$	Isovaleriansäure	35·36	46·5 ÷ 78·2	1·72	2·29	0·0151	0·0198	Dampf	*Ramsay u. Shields*
				78·2 ÷ 132·3	1·49		0·0137		„	„
21	C_6H_5OCl	*m*-Chlorphenol	35·76	33·0 ÷ 78·6	1·62	2·29	0·0133	0·0200	„	*Hewitt u. Winmill*
				78·6 ÷ 138·5	1·98		0·0174		„	„
22	C_6H_5OCl	*p*-Chlorphenol	35·76	51·6 ÷ 72·4	1·86	2·29	0·0169	0·0200	„	„
				72·4 ÷ 99·8	2·03		0·0165		„	„
23	C_7H_8O	Benzylalkohol	36·28	13·0 ÷ 47·6	1·51	2·30	0·0123	0·0201	„	„
				47·6 ÷ 82·0	1·64		0·0139		„	„
24	C_7H_8O	*o*-Kresol	36·28	41·4 ÷ 107·6	1·96	2·30	0·0172	0·0201	„	*Bolle u. Guye*
				107·6 ÷ 150·0	2·06		0·0179		„	„
25	C_7H_8O	*m*-Kresol	36·28	55·4 ÷ 98·7	1·55	2·30	0·0133	0·0201	„	„
				98·7 ÷ 153·1	1·89		0·0168		„	„

Nr.	Formel	Name	$\Sigma\sqrt{A}$	Temperaturintervall	$\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta t}\right)_{exp.}$	$\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta t}\right)_{kalk.}$	$\left(\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}\right)_{exp.}$	$\left(\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}\right)_{kalk.}$	Grenzschicht	Autor
		OH **enthaltend (Fortsetzung).**								
26	C_7H_8O	*p*-Kresol	36·28	45·5° ÷ 73·8°	1·54	2·30	0·0130	0·0201	Dampf	*Hewitt* u. *Winmill*
				73·8 ÷ 99·8	1·82		0·0160		„	„
27	$C_5H_{10}O_3$	Äthyllaktat	37·36	173·0 ÷ 55·4	1·88	2·31	0·0165	0·0204	Luft	*Bolle* u. *Guye*
				55·4 ÷ 99·8	1·94		0·0175		„	„
28	C_6H_5OBr	*m*-Bromphenol	38·75	44·5 ÷ 69·5	1·65	2·33	0·0129	0·0208	Dampf	*Hewitt* u. *Winmill*
				69·5 ÷ 100·1	1·79		0·0158		„	„
29	C_6H_5OBr	*p*-Bromphenol	38·75	74·4 ÷ 99·9	1·88	2·33	0·0173	0·0208	„	„
30	$C_7H_8O_2$	Guajacol	40·28	46·0 ÷ 78·0	2·16	2·34	0·0184	0·0212	„	*Ramsay* u. *Shields*
				142 ÷ 179	—		0·0208		Luft	*Dutoit* u. *Mojoin*
31	$C_6H_{12}O_2$	Isocapronsäure	40·83	46·5 ÷ 78·2	1·61	2·35	0·0147	0·0213	Dampf	*Ramsay* u. *Shields*
				78·2 ÷ 132·3	1·62		0·0153		„	„
32	$C_5H_{10}O_4$	Monoacetin	41·36	35·0 ÷ 70·0	1·60	2·36	0·0137	0·0220	Luft	*Walden* u. *Swinne* I
				70·0 ÷ 104·0	—		0·0133		„	„
33	$C_9H_{10}O_3$	Äthylsalicylat	53·22	20·5 ÷ 61·1	2·27	2·49	0·0162 (?)	0·0247	Dampf	*Hewitt* u. *Winmill*
				61·1 ÷ 85·6	2·30		0·0319		„	„
34	$C_9H_{10}O_3$	Äthyl-*m*-hydroxybenzoat	53·22	85·8 ÷ 115·4	2·14	2·49	0·0204	0·0247	„	„
				115·4 ÷ 143·5	2·17		0·0224		„	„
35	$C_9H_{10}O_3$	Äthyl-*p*-hydroxybenzoat	53·22	119·7 ÷ 149·3	2·06	2·49	0·0204	0·0247	„	„
				149·3 ÷ 172·8	2·10		0·0205		„	„
36	$C_{13}H_{12}O$	Benzhydrol	61·08	73·55 ÷ 90·9	2·10	2·57	0·0205	0·0268	„	„
37	$C_{14}H_{14}O_3N_2$	*p*-Azoxyanisol	82·04	135·1 ÷ 153·3	2·39	2·80	0·0244	0·0325	„	*Schenck* I
38	$C_{19}H_{16}O$	Triphenylcarbinol	85·88	165·8 ÷ 190·5	2·11	2·83	0·0237	0·0335	„	*Hewitt* u. *Winmill*
39	$C_{16}H_{18}O_3N_2$	*p*-Azoxyphenetol	92·98	169·4 ÷ 183·8	2·43	2·92	0·0279	0·0354	„	*Schenck* I
40	$C_{22}H_{42}O_3$	Isobutylricinolat	130·4	23·0 ÷ 85·3	3·27	3·33	0·0429	0·0455	Luft	*Walden*
41	$C_{30}H_{61}OH$	Myricylalkohol	170·2	89·2 ÷ 116·5	—	—	0·0574	0·0562	„	*Walden* u. *Swinne*
		Halogenverbindungen.								
1	HCl	Chlorwasserstoff	6·96	—104·5 ÷ — 80·4	1·47	1·98	0·0081	0·0122	Dampf	*Steele, Mc Int.* u. *Arch.*
2	HBr	Bromwasserstoff	9·95	— 86·9 ÷ — 69·1	2·03	2·00	0·0121	0·0130	„	„

3	HJ	Jodwasserstoff	12·27	— 47·7 ÷ 36·5°	1·99	2·03	0·0136	0·0136	Dampf	*Steele, Mc Int.* u. *Arch.*
4	$C_2H_4Cl_2$	Äthylenchlorid	20·84	8·0 ÷ 83·3	—		0·0170	0·0159	Luft	*Schiff* I
5	C_2H_5Br	Bromäthyl	20·89	0 ÷ 38·4	—		0·0152	0·0159	„	„ II
6	$SOCl_2$	Thionylchlorid	21·57	19·8 ÷ 45·9	2·10	2·14	0·0154	0·0161	Dampf	*Ramsay* u. *Shields*
7	$CHCl_3$	Chloroform	22·33	45·5 ÷ 77·6	2·01	2·15	0·0163	0·0163	„	*Ramsay* u. *Aston*
8	C_2H_5J	Jodäthyl	23·22	19·1 ÷ 78·2	2·15	2·16	0·0174	0·0166	„	*Ramsay* u. *Shields*
9	S_2Cl_2	Schwefelchlorür	23·23	46·3 ÷ 78·3	2·06	2·16	0·0163	0·0166	„	„
10	C_3H_7Cl	Propylchlorid	23·37	5·6 ÷ 47	—		0·0160	0·0166	Luft	*Schiff* I
11	PCl_3	Phosphortrichlorid	23·43	16·4 ÷ 46·2	2·10	2·16	0·0171	0·0166	Dampf	*Ramsay* u. *Shields*
12	C_3H_5Br	Allylbromid	24·35	53·65 ÷ 79·9	—		0·0174	0·0169	„	*Kistiakowsky* I
13	$CHCl_2Br$	Dichlorbrommethan	25·32	44·0 ÷ 84·5	2·02	2·18	0·0164	0·0171	Luft	*Walden* u. *Swinne* II
14	SO_2Cl_2	Sulfurylchlorid	25·57	15·9 ÷ 46·3	2·16	2·18	0·0173	0·0172	Dampf	*Ramsay* u. *Shields*
15	C_3H_7Br	Propylbromid	26·36	0 ÷ 71·0	—		0·0176	0·0174	Luft	*Schiff* II
16	C_3H_7Br	Isopropylbromid	26·36	0 ÷ 60·5	—		0·0178	0·0174	„	„
17	C_3H_5J	Allyljodid	26·68	0 ÷ 102	—		0·0185	0·0175	„	„
18	$C_2H_4Br_2$	Äthylenbromid	26·82	44·9 ÷ 77·2	2·17	2·19	0·0178	0·0175	Dampf	*Ramsay* u. *Aston*
19	CCl_4	Tetrachlorkohlenstoff	27·28	80·0 ÷ 150·0	2·10	2·20	0·0180	0·0177	„	*Ramsay* u. *Shields*
20	$POCl_3$	Phosphoroxychlorid	27·43	18·0 ÷ 46·1	2·12	2·20	0·0175	0·0174	„	„
21	C_3H_7J	Propyljodid	28·63	0 ÷ 102·5	—		0·0177	0·0180	Luft	*Schiff* II
22	C_3H_7J	Isopropyljodid	28·63	0 ÷ 89	—		0·0177	0·0180	„	„
23	$PSCl_3$	Phosphorsulfochlorid	29·09	0 ÷ 125	—		0·0203	0·0182	„	„
24	$SiCl_4$	Siliciumchlorid	29·14	18·9 ÷ 45·5	2·03	2·22	0·0186	0·0182	Dampf	*Ramsay* u. *Shields*
25	C_6H_5Cl	Chlorbenzol	31·76	77·8 ÷ 131·3	2·08	2·25	0·0185	0·0189	„	*Ramsay* u. *Aston*
26	$C_2H_2Cl_4$	Acetylentetrachlorid	32·75	22·5 ÷ 92·2	2·28	2·26	0·0198	0·0191	Luft	*Walden* u. *Swinne* II
27	$C_2H_5OCl_2P$	Äthylphosphoroxychlorid	33·42	0 ÷ 116·5	—		0·0200	0·0193	„	*Schiff* II
28	C_4H_9J	Isobutyljodid	34·16	0 ÷ 114·5	—		0·0190	0·0195	„	„
29	$C_3H_6Br_2$	Propylenbromid	34·50	0 ÷ 141·5	—		0·0192	0·0196	„	„
30	$SnCl_4$	Zinntetrachlorid	34·73	79·8 ÷ 130·7	2·20	2·28	0·0208	0·0197	Dampf	*Kistiakowsky* I
31	C_6H_5Br	Brombenzol	34·75	0 ÷ 157	—		0·0212	0·0197	Luft	*Schiff* II
32	C_7H_7Cl	Chlortoluol	37·23	0 ÷ 159·5	—		0·0211	0·0204	„	„
33	C_7H_7Cl	Benzylchlorid	37·23	0 ÷ 178	—		0·0219	0·0214	„	„
34	$C_5H_{11}Br$	Isoamylbromid	37·31	0 ÷ 118·5	—		0·0202	0·0204	„	„
35	$C_5H_{11}J$	Isoamyljodid	39·63	0 ÷ 148	—		0·0214	0·0209	„	„
36	C_7H_7Br	Orthobromtoluol	40·21	0 ÷ 182·5	—		0·0221	0·0212	„	„
37	$C_7H_6Cl_2$	Benzylidenchlorid	42·18	0 ÷ 203·5	—		0·0196	0·0217	„	„
38	$C_2H_2Br_4$	Acetylentetrabromid	44·70	19·3 ÷ 73·5	2·47	2·39	0·0219	0·0224	„	*Walden* u. *Swinne* II
				73·5 ÷ 100·7	2·37		0·0214		„	„

Derart einfache Formeln, welche die beiden Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$, sowie $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ nur mit der Summe der Quadratwurzeln aus den Atomgewichten, sonst mit keiner andern Eigenschaft der Flüssigkeiten verknüpfen, sollten erwartungsgemäss auch bei den normalen Stoffen nicht allzu genau stimmen. Der Vergleich der berechneten Werte mit den experimentell beobachteten fällt trotzdem (wenigstens unserer Meinung nach) günstig aus, besonders, wenn man noch die vielfach zwischen den einzelnen Forschern vorhandenen Unterschiede für diese Grössen in Betracht zieht.

Aus der grossen Zahl von Beispielen wollen wir einige heraus-

---

P. Dutoît u. A. Fath, Journ. Chim. Phys. **1**, 358—378 (1903).
P. Dutoit u. P. Mojoin, Journ. Chim. Phys. **7**, 169—188 (1908).
F. Flade, Dissert. Marburg (1906).
Ph. A. Guye u. A. Baud, Arch. sc. phys. et nat. Genève [4] **11**, 449—481; 537—356 (1901).
J. Homfray u. Ph. A. Guye, Journ. Chim. Phys. **1**, 505—544 (1903).
J. T. Hewitt u. T. F. Winmill, Journ. Chem. Soc. London **91**, I, 441—448, (1907).
Johnson u. Mc Intosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1143 (1909).
G. Jelisejeff u. W. Kurbatoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1426—1427 (1909).
I. W. Kistiakowsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34** I, 70—90 (1902).
II. W. Kistiakowsky, Ann. de l'Inst. Pol. St. Pétersbourg **1**, 424—453 (1904).
G. Poma, Gazz. chim. ital. **41**, IV, 518—538 (1911).
W. Ramsay u. S. Shields, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 433—475 (1893).
I. W. Ramsay u. E. Aston, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 89—97 (1894).
II. W. Ramsay u. E. Aston, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 98—105 (1894).
Th. Renard u. Ph. A. Guye, Journ. Chim. Phys. **5**, 81—112 (1907).
I. R. Schenck, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 337—352 (1898).
II. R. Schenck, Lieb. Ann. **316**, 1—17 (1901).
R. Schenck u. E. Ellenberger, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3443—3453 (1907).
R. Schenck, F. Mihr u. H. Beuthien, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1506—1522 (1906).
I. R. Schiff, Lieb. Ann. **223**, 47—106 (1884).
II. R. Schiff, Wied. Beibl. **9**, 559—563 (1885).
B. D. Steele, D. Mc Intosh u. E. H. Archibald, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 145—146 (1906).
W. E. S. Turner u. E. W. Merry, Journ. Chem. Soc. London **97**, 2068—2083 (1910).
J. Verschaffelt, Verslagen Akademie, Amsterdam 1895—1896, IV, 74—82.
P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 555—579 (1910).
I. P. Walden u. R. Swinne, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 700—758 (1912).
II. P. Walden u. R.. Swinne, Diese Mitteilung.

greifen, um den „Gang" der Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$, bzw. $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ innerhalb der Minima und Maxima zu illustrieren und gleichzeitig durch die Gegenüberstellung der gefundenen und berechneten Werte die praktische Brauchbarkeit unserer Gleichungen darzutun. Beginnend mit Elementen, bzw. dem einatomigen Argon, führen wir organische und anorganische Stoffe vor und gehen bis zu Molekeln mit 173 Atomen hinauf.

	$\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$		$\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$	
	gef.	ber.	gef.	ber.
1. Stickstoff, $N_2 = 28$	2·00	1·98	0·0121	0·0123
2. Argon, $A = 39·9$	2·02	1·97	0·0116	0·0120
3. Ameisensäureester, $HCOOCH_3 = 60$	2·04	2·11	0·0154	0·0154
4. Merkaptan, $C_2H_5SH = 62$	2·06	2·10	0·0156	0·0153
5. Schwefelkohlenstoff, $CS_2 = 76$	2·08	2·09	0·0155	0·0151
6. Benzol, $C_6H_6 = 78$	2·10	2·19	0·0172	0·0175
7. Thiophenol, $C_6H_5SH = 110$	2·24	2·26	0·0193	0·0191
8. Jodwasserstoff, $HJ = 128$	1·99	2·03	0·0136	0·0136
9. Acetylenchlorid, $C_2H_2Cl_4 = 167·8$	2·28	2·26	0·0198	0·0191
10. Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH = 169$	2·57	2·52	0·0252	0.0255
11. Nickelcarbonyl, $Ni(CO)_4 = 170·7$	2·31	2·31	0·0213	0·0204
12. Maleinsäurediäthylat, $C_8H_{12}O_4 = 172$	2·52	2·51	0·0250	0·0254
13. Benzophenon, $C_{13}H_{10}O = 182$	2·62	2·55	0·0268	0·0262
14. Dibenzyl, $(C_6H_5CH_2)_2 = 182$	2·53	2·58	0·0277	0·0272
15. Äthylenbromid, $C_2H_4Br_2 = 188$	2·17	2·19	0·0178	0·0175
16. Formylphenylessigsäureester, $C_{11}H_{12}O_3 = 192$	2·66	2·55	0·0268	0·0262
17. Phosphoroxyd, $P_4O_6 = 220$	2·40	2·41	0·0213	0·0215
18. Hexaäthylbenzol, $C_6(C_2H_5)_6 = 246$	—	—	0·0358	0·0353
19. Zinntetrachlorid, $SnCl_4 = 260·8$	2·20	2·28	0·0208	0·0197
20. Caproyläpfelsäureäthylester, $C_{14}H_{24}O_6 = 288$	3·04	2·96	0·0364	0·0364
21. Acetylentetrabromid, $C_2H_2Br_4 = 346$	2·42	2·39	0·0219	0·0221
22. Stearinsäureamylat, $C_{23}H_{46}O_2 = 354$	3·34	3·37	0·0461	0·0465
23. Myricylalkohol, $C_{30}H_{61}OH = 438$	—	—	0·0574	0·0562
24. Tristearin, $C_{57}H_{110}O_6 = 891$	5·53	5·55	0·1030	0·1000

Anderseits ist es interessant, nachzuschauen, bei welcher Kategorie von Stoffen mit einer gewissen Regelmässigkeit Abweichungen von unsern Gleichungen auftreten.

Abweichungen zeigen die im tautomeren Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeiten, besonders wenn innerhalb des angegebenen Temperaturbereiches merkbare Verschiebungen des Gleichgewichts auftreten: namentlich Versuchsobjekte von Dutoit und Fath, sowie von Flade.

Im Vergleich mit den berechneten zu kleine Werte für $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ zeigen diejenigen Stoffe, welche die sogenannten associierenden Radikale enthalten, nämlich OH, CO, NH_2 NO_2, CN, CNS. Ganz besonders tritt diese Erscheinung bei den einfachern, so ausgezeichneten Flüssigkeiten zutage, sowie bei der gleichzeitigen Anwesenheit mehrerer solcher Radikale in der Molekel. Ein anderes Merkmal ist bei diesen Stoffen die Kennzeichnung durch höhere oder hohe Werte der Dielektrizitätskonstante[1]), durch stärkere oder starke Grade der dissociierenden Kraft u. dgl., bzw. eine erhebliche Ionisierungstendenz gelösten Elektrolyten gegenüber. Das Vorhandensein von zwei-, bzw. dreifachen Kohlenstoffbindungen wirkt im allgemeinen vermindernd auf die Temperaturkoeffizienten; die gleiche, wenn auch schwach ausgeprägte Wirkung haben Seitenketten, speziell bei langgestreckten Molekeln (der asymmetrische Amylrest in gewissen Estern).

Da durch unsere Formeln allein Grenzwerte nach oben für die Temperaturkoeffizienten festgesetzt sind, so erscheint die Prüfung auf zu hohe Werte am interessantesten in bezug auf die Brauchbarkeit dieser Formeln: es mögen Abweichungen bis zu 6% als zulässig betrachtet werden.

Von den Elementen fällt in bezug $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ Phosphor heraus; aus der Zahl der Kohlenwasserstoffe fallen mehrere (4) von Schiff untersuchte heraus, was aber auch bei andern Kohlenwasserstoffen zu konstatieren ist, falls man anstatt neuerer Daten diejenigen von Schiff benutzt. Von den Oxyden zeigen diese Abweichung das von Schiff untersuchte Diäthylacetal und dann die beiden von Verschaffelt untersuchten verflüssigten Gase CO_2 und N_2O, letztere vielleicht deshalb, weil sie so wenig von ihrem kritischen Punkt entfernt sind. Von den Aminen weichen die vier letzten, leicht oxydablen Stoffe ab, die bei Luftzutritt gemessen wurden; von den NO_2-haltigen — das von Schiff untersuchte Chlorpikrin; von den Schwefelverbindungen — das vom selben Autor gemessene Äthylsulfid; von den Halogenverbindungen abermals von Schiff untersuchte Stoffe, und zwar vier. Es treten also die allermeisten Abweichungen nach oben bei den von Schiff herrührenden Daten auf, und die angeführte Zahl würde noch vermehrt werden, falls man auf neuere Angaben verzichten und die von Schiff stammenden verwenden wollte.

[1]) Vgl. P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 585 (1909).

Auf eine Berechnung des Associationsfaktors x ist verzichtet worden, einerseits weil schwach associierte Stoffe, bei denen der Unterschied in der Zusammensetzung der Oberflächenschicht der Flüssigkeit und derjenigen des Innern wohl nicht gross ist, zu wenig von dem durch konstitutive Faktoren beeinflussten Normalwert der Temperaturkoeffizienten für die entsprechende Summe $(\Sigma\sqrt{A})$ abweichen. Anderseits ist bei stark associierten Stoffen wohl ein starker Unterschied zwischen den beiden Teilen der Flüssigkeit vorhanden und dazu der Temperatureinfluss auf den Wert des Associationsgrades unbekannt. Aus dem einfachen Verhältnis von $\left(\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}\right)_{\text{kalk.}}$ und $\left(\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}\right)_{\text{exp.}}$ z. B. kann keineswegs direkt auf den Wert von x geschlossen werden; es ist ja zu beachten, dass einer veränderlichen Molekulargrösse auch eine andere Summe der Quadratwurzeln aus den Atomgewichten entspricht. Immerhin liegt aber die Möglichkeit vor, aus dem Vorhandensein von grössern Unterschieden zwischen $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ kalk. und $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ exp. auf das Vorhandensein einer Association der Molekeln zu schliessen. Wollte man diese Association quantitativ auswerten, so könnte die folgende Überlegung herangezogen werden.

Für eine normale Flüssigkeit vom Molargewickt M und der Summe der Quadratwurzeln aus dem Atomgewicht $(\Sigma\sqrt{A})$ lautet in bezug auf den Temperaturkoeffizienten der molaren Kohäsion unsere Formel allgemein:

$$\left(\frac{dMa^2}{dt}\right)_{\text{exp.}} = a + b(\Sigma\sqrt{A}) = \left(\frac{dMa^2}{dt}\right)_{\text{kalk.}}$$

Für den anormalen Stoff mit den entsprechenden Grössen xM und $x(\Sigma\sqrt{A})$:

$$\frac{d(Mxa^2)}{dt} = a + bx(\Sigma\sqrt{A})$$

oder:
$$x\frac{d(Ma^2)}{dt} + Ma^2\frac{dx}{dt} = a + bx(\Sigma\sqrt{A}).$$

Anderseits ist:

$$\left[\frac{d(Ma^2)}{dt}\right]_{\text{kalk.}} = a + b(\Sigma\sqrt{A}).$$

Also:
$$x\frac{d(Ma^2)}{dt} + Ma^2\frac{dx}{dt} = a + x\left\{\left[\frac{d(Ma^2)}{dt}\right]_{\text{kalk.}} - a\right\}$$

oder:
$$x\left\{\frac{d(Ma^2)}{dt} - \left[\frac{d(Ma^2)}{dt}\right]_{\text{kalk.}} + a\right\} = a - (Ma^2)\frac{dx}{dt}.$$

Die Ermittlung der numerischen Werte von x $\left(\text{bei bekannten } \frac{dx}{dt}\right)$, wird ungenau durch die in der Formel vorkommende Differenz der beobachteten und berechneten Werte für $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$.

Für $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ kann die ganz analoge Gleichung [aufgestellt werden (x betreffend). Zum Schluss sei eine ganz allgemeine Betrachtungsweise über die im Sinne von Ramsay und Shields zu hohen Werte von von $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ erörtert, wonach solche Flüssigkeiten dissociiert sind, wenn auch fast ausschliesslich in ihrer Oberflächenschicht.

Dutoit und Mojoin[1]) betonen, dass die kapillaren Methoden allein den Zustand der Oberflächenschicht zu erforschen gestatten; dieser Meinung schliesst sich Guye in seiner jüngst erschienenen Diskussion[2]) der verschiedenen Methoden der Eruierung der Molekulargrösse von Flüssigkeiten an. Nach seiner Meinung können durch den höhern in der Oberflächenschicht herrschenden Druck sogar Dissociationen begünstigt werden. Da die Dissociationen unter Volumvermehrung verlaufen, so musste nach Guye ein falsches Gleichgewicht in solchen Fällen vorliegen. Da es sich hier jedoch nur um bewegliche Gleichgewichte handeln kann (schon wegen der Destillation ohne Zersetzung), so scheint, nach unserem Erachten, dass hier solch ein falsches Gleichgewicht auszuschliessen ist. [Auch das von Guye[3]) gewählte Beispiel einer Dissociation durch Drucksteigerung scheint, unserer Meinung nach, nicht geeignet gewählt. Der Zerfall von Dicyan in Kohlenstoff und Stickstoff unter 300 Atm. Druck ist doch nur eine einseitig verlaufende, durch Drucksteigerung beschleunigte, exotherme Reaktion[4])].

Zweifellos ist im allgemeinen mit einer verschiedenen Zusammensetzung der Grenzschicht Flüssigkeit—Dampf im Vergleich mit dem Innern der Flüssigkeit, bei zur Association oder Dissociation geeigneten Stoffen, zu rechnen; denn in solcher Lösung wird derjenige Anteil, welcher die Oberflächenspannung der „innern Lösung" zu erniedrigen vermag, adsorbiert. Solche Lösungen, wie Wasser z. B., zeigen aus diesem Grunde auch verschiedene Werte für die „dynamisch" und „statisch" bestimmten Oberflächenspannungen[5]). Gewöhn-

[1]) Journ. Chim. Phys. **7**, 187 (1909).

[2]) Ph. A. Guye, Journ. Chim. Phys. **9**, 508 (1911); vgl. dazu Turner, ib. **10**, 467 (1912).

[3]) Loc. cit. S. 510.

[4]) E. Briner u. A. Wroczynski, Journ. Chim. Phys. **9**, 133—135 (1911).

[5]) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie S. 54—56. Leipzig 1909.

lich treten bei Flüssigkeiten von hoher Oberflächenspannung, wie z. B. bei flüssigen Metallen und Wasser, Adsorptionen von fremden Stoffen ausgeprägt auf.

Die vielen, nach Guye, allein in der Oberflächenschicht in Säure und ungesättigten Kohlenwasserstoff dissociierten Ester zeichnen sich gerade durch mittlere, keineswegs hohe Werte ihrer Oberflächenspannungen aus. Falls diese Stoffe wirklich eine so verschiedene Zusammensetzung des Innern und Äussern der Flüssigkeit aufwiesen, namentlich die ungefähr vierfach dissociierten Triglyceride: Tripalmitin und Tristearin[1]), so müsste man hier nicht nur durch dynamische Methoden, sondern schon durch die Steighöhenmethode, beim Herstellen einer frischen Oberfläche im Gegensatze zur ältlichen, scharfe Unterschiede beobbachtet haben; dies ist jedoch nicht der Fall.

Gegen die Zurückführung des im Ramsay-Shieldsschen Sinne zu grossen Temperaturkoeffizienten auf Änderungen der Oberflächenspannung, welche durch die Adsorption in der Grenzschicht veranlasst sind, spricht folgende Überlegung. Bei diesen Triglyceriden fällt der Temperaturkoeffizient $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ zu gross aus, vermindert sich alsdann augenscheinlich mit steigender Temperatur und nähert sich dadurch einem untern Grenzwerte. Um also für diesen Temperaturkoeffizienten bereits bei niedrigerer Temperatur kleinere Werte zu erhalten, müsste die beim Fallen der Temperatur eintretende Zunahme der Oberflächenspannung geringer ausfallen, d. h. die bei tieferer Temperatur wirklich beobachteten Werte sind zu hoch, und nach der vorausgesetzten Hypothese wäre diese Erhöhung durch starke Adsorption bedingt. Eine solche Annahme würde jedoch dem Gibbsschen Adsorptionstheorem[2]) widersprechen; nach ihm könnte eine Anreicherung eines Stoffes an der Oberfläche nur dann eintreten, wenn hierbei die Oberflächenspannung erniedrigt würde.

---

[1]) J. Livingston R. Morgan, Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 145 (1911), will die hohen Werte für $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$, speziell bei diesen Triglyceriden, durch einen 7 bis 8% betragenden Fehler bei einer der beiden Temperaturen, zwischen denen die Messungen ausgeführt sind, erklären. Der Autor übersieht hierbei, dass die Messungen nicht allein bei zwei, sondern bei sieben Temperaturen, mit einer Genauigkeit von 0·2% ausgeführt wurden. Um der Hypothese von Morgan gerecht zu werden, müsste ein bei steigender Temperatur in einem Sinne verlaufender, von Grad zu Grad sich gleichmässig verändernder Fehler angenommen werden. Diese Voraussetzung erweist sich jedoch als sehr unwahrscheinlich.

[2]) Vgl. H. Freundlich, loc. cit. S. 50–54.

Noch ein anderer Punkt hängt mit der Verminderung des Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ mit ansteigender Temperatur zusammen. Nach dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichts treten bei einem in beweglichem Gleichgewicht befindlichen System bei Temperaturzunahme diejenigen Verschiebungen des Gleichgewichts ein, welche unter Wärmeaufnahme verlaufen. Im gegebenen Falle hätte dagegen, wegen der Verminderung von $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ mit ansteigender Temperatur eine Rückbildung des Esters aus Säure und Kohlenwasserstoff eintreten müssen. Dass solche Reaktionen bei höherer Temperatur stattfinden sollen, widerspricht allen Erfahrungen auf diesem Gebiet, denn gerade die ungesättigten Verbindungen haben ihr Stabilitätsgebiet bei höherer Temperatur im Vergleich mit den entsprechend gesättigten.

Ziehen wir noch in Betracht, dass die allgemeine Konstanz des Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}121$ durch keinerlei allgemeingültige theoretische Anschauungen begründet ist, so wird man — in Zusammenfassung all dieser Bedenken und Überlegungen — vorläufig eine gewisse Vorsicht der Oberflächenschichtdissociationshypothese gegenüber beobachten müssen. Ohne ihre Berechtigung in einzelnen bestimmten Fällen in Abrede stellen zu wollen, muss beachtet werden, dass zurzeit noch nicht ausreichendes experimentelles Material vorliegt, um ganz allgemein alle Fälle, bei denen $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$ erheblich grösser als 2·121 gefunden worden ist, durch die Dissociationshypothese erklären zu wollen. Erfahrungstatsachen führten anfänglich zu der empirischen Regel, dass für „normale" Stoffe $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}121$ ist; die fernere Untersuchung an anders gearteten, insbesondere hochmolekularen Stoffen ergab jedoch eine immer zunehmende Anzahl von Tatsachen, nach denen $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} > 2{\cdot}121$ sein kann. An sich muss hieraus gefolgert werden, dass die angenommene Konstanz $\frac{\Delta E_0}{\Delta t} = 2{\cdot}121 =$ Konst. im günstigsten Fall nur für eine wenn auch grosse Klasse von Verbindungen Geltung hat. Weitere experimentelle Untersuchungen sind am ehesten berufen, eine eindeutige Erklärung dieser Erscheinungen zu liefern. In jedem Fall scheint aber der von uns oben nachgewiesene, in grossen Zügen und für die mannigfaltigsten Körperklassen gültige additive Charakter der beiden Tem-

peraturkoeffizienten $\frac{\Delta E_0}{\Delta t}$, bzw. $\frac{\Delta Ma^2}{\Delta t}$ (mit konstitutivem Einschlag) ein neues und beachtenswertes Moment darzustellen.

In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung unterzieht Tyrer[1]) verschiedene zur Bestimmung der Associationsfaktoren von Flüssigkeiten dienende Methoden einer kritischen Betrachtung. Die kapillarometrischen Methoden erscheinen auch ihm ungeeignet, weil die associierten Flüssigkeiten eine andere Zusammensetzung der Oberflächenschicht als des Innern haben, und der Zustand der Oberflächenschicht allein für die Oberflächenspannung massgebend ist. Im Anschluss hieran sei folgendes hervorgehoben.

Auch wir haben in dieser Mitteilung nicht den Versuch unternommen, die wahre Molargrösse im flüssigen Zustande der von uns untersuchten Flüssigkeiten zu bestimmen. Wir haben dagegen gezeigt, dass sich alle Flüssigkeiten, die als gesättigt in valenztheoretischer Beziehung betrachtet werden können [im Gegensatz zu solchen, welche eine Hydroxyl-(OH)-, Carboxyl-($COOH$)-, Aldehyd-(COH)-, Cyan-(CN)-, Rhodan-(CNS)-, Nitro-(NO_2)-, Amido-($CONH_2$)-Gruppe und ähnliche enthalten] übereinstimmend als „normal“ in bezug auf ihre Temperaturkoeffizienten sowohl der molaren Oberflächenenergie E_0, als auch der molaren Kohäsion $M.a^2$ sich verhalten. „Normal“ erscheinen diese Flüssigkeiten, insofern die Temperaturkoeffizienten als einfache lineare Funktionen der Summe der Quadratwurzeln aus den Atomgewichten dargestellt werden können, wobei das einfache Molargewicht dieser Stoffe als richtig angenommen wird, — das letztere wird gestützt durch das übereinstimmende Ergebnis der Molargewichtsbestimmungen nach den verschiedenartigen Methoden der modernen Chemie; als „normal“ erscheinen diese Stoffe auch in bezug auf andere einfache Regelmässigkeiten, so z. B. gegenüber der Troutonschen Regel $\frac{M.\lambda}{T} = \text{Konst.}$, der Regel von Kistiakowsky-Walden $\frac{Ma^2}{T} = 0{\cdot}0116$, den Waldenschen Regeln $M = 0{\cdot}00435\,\frac{T_\sigma . \log T_\sigma}{a_\sigma^2}$, sowie $\frac{\lambda}{a^2} = 17{\cdot}9$ usw. Indem diese Stoffe meist kleine Dielektrizitätskonstanten besitzen, besitzen sie ein geringes Lösungsvermögen für anorganische Salze und charakterisieren sich durch eine schwache ionisierende Kraft Elektrolyten gegenüber

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 50 (1912).

Zusammenfassung.

1. Für neun Flüssigkeiten sind Dichtebestimmungen, sowie für elf Flüssigkeiten Messungen der Oberflächenspannung nach der Steighöhenmethode an der Luft innerhalb 20 und 100° ausgeführt worden.

2. Für diese Flüssigkeiten werden Angaben über die jeder Untersuchungstemperatur entsprechenden spezifischen Kohäsionen, freien Oberflächenspannungen und freien molaren Oberflächenenergien, sowie der Temperaturkoeffizienten der letztern und der molaren Kohäsionen gemacht.

3. Falls normale Siede- oder Schmelztemperaturen bekannt, sind die diesen Temperaturen entsprechenden molaren Kohäsionen, sowie ihre Temperaturquotienten berechnet.

4. Bei acht Stoffen überschreitet der Wert des Temperaturkoeffizienten der freien molaren Oberflächenenergie $\frac{dE_0}{dt}$ den Normalwert von Ramsay und Shields: von 2·20—3·32.

5. Im Gegensatz zur Ramsay-Shieldsschen Methode lässt die Dutoit-Mojoinsche Dampfdruckfunktion des Temperaturquotienten der molaren Kohäsion, sowie die Waldensche Temperaturfunktion (zur Ermittlung des Molargewichts) des Temperaturquotienten der molaren Kohäsion dieselben Flüssigkeiten als normal erscheinen.

6. Es wird der Einfluss auf die Temperaturkoeffizienten der molaren Kohäsion $\frac{dMa^2}{dt}$ und der freien molaren Oberflächenenergie $\frac{dE_0}{dt}$ besprochen, der durch die fortschreitende Substitution von H durch CH_3 und höhere Alkylreste, durch Cl, Br und J, von O durch S, von C durch Si und Sn bewirkt wird.

7. Die allgemeine Gültigkeit des Ramsay-Shieldsschen Normalwertes für $\frac{dE_0}{dt}$, sowie die Oberflächenschichtdissociationshypothese von Guye werden diskutiert.

8. Es wird gezeigt, dass die Temperaturkoeffizienten $\frac{dMa^2}{dt}$ und $\frac{dE_0}{dt}$ von additivem Charakter sind; es werden folgende Formeln am gesamten vorliegenden experimentellen Material (316 Flüssigkeiten)

geprüft und für **normale** Flüssigkeiten als angenähert brauchbar befunden:

$$\left(\frac{\Delta M a^2}{\Delta t}\right)_{t=100^\circ} = -\left[0{\cdot}00027.(\Sigma\sqrt{A}) + 0{\cdot}0103\right],$$

$$\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta t}\right)_{t=100^\circ} = -\left[0{\cdot}011.(\Sigma\sqrt{A}) + 1{\cdot}90\right].$$

Diese Formeln gestatten die Berechnung der Temperaturkoeffizienten aus der **Summe der Quadratwurzeln aus den Atomgewichten** $\Sigma\sqrt{A}$ der die betreffende Molekel bildenden Atome.

Zur Kinetik der Ammoniumsalze.

Herrn Hans von Halban zur Antwort.

Von

E. Wedekind und **F. Paschke.**

(Eingegangen am 3. 11. 12.)

Vor einiger Zeit erschien in dieser Zeitschrift[1]) eine Arbeit von H. von Halban unter dem gleichen Titel, welche eine Reihe von kritischen Bemerkungen über unsere Untersuchungen enthält.

Herr von Halban war der Ansicht, dass einige Punkte in unsern frühern Mitteilungen über die Kinetik der Ammoniumsalze der Aufklärung bedürften. Die Art und Weise, wie das zum Teil geschehen ist, hätte eine sofortige Erwiderung verlangt. Der sachliche Teil enthält indessen einige Punkte, welche eine experimentelle Nachprüfung notwendig machten, deren Ergebnis wir zunächst abwarten wollten.

Leider hat sich die Ausführung der beabsichtigten Versuche sehr hinausgezögert, da der eine von uns infolge einer Veränderung seiner Lebensstellung in der Fortführung der gemeinschaftlichen Arbeit sehr behindert war.

Die eigentliche Streitfrage hat einen durchaus formalen Charakter und besitzt deshalb nach unserer Meinung nicht die Bedeutung, welche ihr v. Halban beimessen möchte. Es handelt sich um eine Gruppierung der Lösungsmittel nach ihrer Wirkung auf Ammonium-, bzw. Sulfoniumsalze. Die eine Gruppe bewirkt lediglich spontane Spaltung (thermische Dissociation), die andere elektrolytische Dissociation. Es lag nahe, zu vermuten[2]), dass sich die Medien in bezug auf die hierbei auftretenden Geschwindigkeiten ungefähr nach ihrer dissociierenden Kraft ordnen würden, wie W. Wislicenus für gewisse Isomerisationen in verschiedenen Lösungsmitteln festgestellt hat[3]).

Der damalige Stand der Untersuchungen machte eine Beziehung zwischen Zerfallsgeschwindigkeit und Dielektrizitätskonstante der Medien wahrscheinlich. H. v. Halban[4]) hat dann diesen Zusammenhang be-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 719 (1911).

[2]) Wedekind u. Paschke, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2663 (1908).

[3]) Vgl. auch P. Walden, Rivista di Scienza, II. Heft, S. 4 (1907).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 152 (1909).

stritten auf Grund von Messungen an Sulfoniumsalzen und am *p*-Bromphenyldimethylallylammoniumbromid.

Diese Resultate waren uns noch nicht bekannt, als wir mit den asymmetrischen Ammoniumsalzen, die uns stets als Untersuchungsobjekt gedient haben, weitere Messungen an Lösungsmittelgemischen anstellten, um das Verhalten derjenigen Medien besser kennen zu lernen, welche für unsere Salze eine zu geringe Löslichkeit haben. Wir kamen zu dem Resultat, dass in dem von uns untersuchten Falle zwei getrennte Gruppen von Lösungsmitteln existieren, die sich durch ihre Dissociationskraft unterscheiden. Gelegentlich der einige Jahre später erfolgten Publikation[1]) wiesen wir aber darauf hin, dass „neuerdings" eine direkte Beziehung zur Dielektrizitätskonstante der Medien bei derartigen Wirkungen bestritten würde. Hieraus geht hervor, dass es uns ganz fern lag, auf eine weitere Diskussion über diesen Punkt einzugehen, denn es ist ja eine alte Erfahrung, dass derartige empirische Regeln durch weitere Untersuchungen meistens eingeschränkt oder umgestossen werden.

Hier setzt nun die Kritik des Herrn v. Halban ein; er ist sehr entrüstet, dass wir auf die erwähnte Beziehung, die aber nur den von uns untersuchten Fall betraf, nochmals zurückkommen, und zwar ohne uns mit seinen Ergebnissen auseinander zu setzen. Hierzu hatten wir, wie bereits erwähnt, keine Veranlassung, denn es ist ja ziemlich gleichgültig, ob man für die wiederholt erwähnte Beziehung z. B. Aceton und Nitrobenzol als Ausnahme betrachtet, oder ob man nach v. Halbans Vorgang zwei Gruppen unterscheidet, solche mit, und solche ohne Hydroxylgruppe. Die Hauptsache ist doch, dass ein unterschiedliches Verhalten der Lösungsmittel festgestellt ist; für das Wesen der Erscheinung ist weder durch die eine, noch durch die andere Auffassung etwas gewonnen.

Bei unsern Versuchen mit Lösungsmittelgemischen hatte sich ergeben, dass in chloroformischen Lösungen auf Zusatz von Äthylalkohol, Methylalkohol und Aceton die Zerfallsgeschwindigkeit des betreffenden Ammoniumsalzes verringert wird, während Zugabe von Benzol und Schwefelkohlenstoff dieselbe erhöht. H. v. Halban ist nun der Ansicht, dass es nicht statthaft sei, aus diesen Messungen Schlüsse auf das Verhalten der reinen Lösungsmittel zu ziehen, da die Reaktionsgeschwindigkeit in Gemischen meist keine lineare Funktion der Zusammensetzung des Gemenges sei. Tatsächlich verhalten sich Lösungsmittelgemische in

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1406 (1911).

dieser Beziehung sehr verschieden[1]), und es lässt sich nicht für jeden einzelnen Fall voraussehen, ob die betreffende Reaktionsgeschwindigkeit eine lineare Funktion des Gemisches darstellt oder nicht. Für uns handelte es sich aber nicht um einen quantitativen Vergleich, sondern lediglich um eine qualitative Prüfung des Einflusses der fünf Solvenzien auf die Zerfallsgeschwindigkeit in chloroformischer Lösung. Nach v. Halbans Messungen ist nun die Geschwindigkeitskonstante in einem Gemisch von Chloroform mit 20% Aceton kleiner als in jedem der beiden Lösungsmittel, in welchen die Geschwindigkeit von einer Grössenordnung ist. Die Messungen in reinem Aceton erscheinen aber bei der äusserst geringen Löslichkeit des Salzes in diesem Lösungsmittel unsicher. Tatsächlich haben wir bei einer Wiederholung dieser Versuche nie übereinstimmende Resultate erhalten können[2]). Trotzdem soll nicht bestritten werden, dass reines Aceton höchstwahrscheinlich ebenso spaltend wirkt, wie die Solvenzien mit kleiner Dielektrizitätskonstante. Die Unterschiede sind aber nur relative; wenn man für die bisher besprochenen Salze auch annehmen darf, dass sie nur in Alkoholen beständig sind, so ändert sich das Bild, wenn man mit einem andern Salztypus arbeitet. Wir haben schon seiner Zeit in der oben zitierten Abhandlung[3]) gezeigt, dass ein Amin-Ammoniumsalz:

$$N(a.b.c)Hlg[(CH_2)_x]-N(a.b)$$

auch in alkoholischer Lösung Racemisation, bzw. Zerfall erleidet; hier wird durch Zugabe von Chloroform die Reaktionsgeschwindigkeit lediglich etwas erhöht.

Herr v. Halban sucht uns dann dadurch ad absurdum zu führen, dass er unserer Erklärung für die geringe Wirkung der Solvenzien mit hoher Dissociationskraft quantitativ auswertet und dadurch natürlich zu widersinnigen Resultaten kommt. Wir hatten lediglich folgendes be-

---

[1]) Nach v. Hemptinne und Bekaert [Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 237 (1899)] ist für viele Gemenge die Abweichung zwischen dem gefundenen und dem berechneten Wert nicht grösser als der mittlere Versuchsfehler; bei Gemengen von zwei Stoffen, welche zu verschiedenen Klassen gehören, wie z. B. Aceton und Xylol, kann die Differenz sogar kleiner als der Versuchsfehler sein. In andern Fällen treten mehr oder minder starke Abweichungen auf.

[2]) v. Halbans Arbeitsmethode behebt die Schwierigkeiten nicht, welche bei derartigen Verdünnungen die analytische Zuverlässigkeit beeinträchtigen. Die Fehler müssen sogar bei Anwendung von 2×125 ccm H_2O geringer sein, als beim Arbeiten mit sehr kleinen Wassermengen, denn ein Verlust an derselben Volummenge bedeutet im ersten Fall prozentisch für das zu bestimmende Salz einen kleinern Fehler als im zweiten Fall.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1410 (1911).

hauptet: In den wässerigen und alkoholischen Lösungen der Salze ist ein mehr oder weniger grosser Bruchteil in die Ionen gespalten; diese kommen aber für die thermische Dissociation nicht mehr in Betracht, da letztere — Abstossung von Halogen und Alkyl in Form eines Halogenalkyls — ein intaktes Salzmolekül voraussetzt, d. h. in wässerigen und alkoholischen Lösungen wird die elektrolytische, in Lösungen von geringer Dissociationskraft die thermische Dissociation überwiegen usw.

Dass ein ionisiertes Molekül nicht gleichzeitig noch thermische Spaltung erleiden kann, ist wohl selbstverständlich; dieser Anteil kommt auf alle Fälle für die thermische Spaltung nicht in Betracht. Daraus aber unter Annahme eines Dissociationsgrads von 45% für die $^1/_{16}$-norm. alkoholische Lösung des Salzes zu schliessen, dass die Zerfallsgeschwindigkeit bei dieser Konzentration etwa halb so gross sein müsste als in Chloroform, hat angesichts der Tatsache, dass alkoholische Lösungen keinen messbaren Zerfall erleiden, keinen Sinn. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist eben in Alkoholen — abgesehen von der Behinderung durch die elektrolytische Dissociation — kleiner als in den andern Solvenzien, es kommt offenbar auf zwei Faktoren an. Warum das so ist, wissen wir nicht, jedenfalls nützt uns hier weder eine Beziehung zur Dielektrizitätskonstante, noch die Erkenntnis, dass die hydroxylhaltigen Lösungsmittel diese Eigenschaft haben.

Wir kommen nun zu demjenigen Punkt der v. Halbanschen Kritik, der uns zu einem energischen Protest nötigt. v. Halban glaubt berufen zu sein, den von uns beobachteten Einfluss gleichioniger Salze auf die Zerfallsgeschwindigkeit aufzuklären. Dass es sich hier um einen durchaus unzulässigen Eingriff in unser Arbeitsgebiet, und zwar in ein erst eben erschlossenes handelt, dürfte aus folgendem hervorgehen. Wir hatten in einer in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung[1]) das Ansteigen der Konstanten, das man bei Geschwindigkeitsmessungen über den Zerfall der Ammoniumsalze in Chloroform stets beobachtet, auf Associationserscheinungen (Anwesenheit von Doppelmolen der Salze) zurückgeführt und so die wahren Zerfallskonstanten ermittelt. Im Anschluss hieran teilten wir eine Einzelbeobachtung mit, von der ausdrücklich gesagt war, dass „sie gelegentlich weiter verfolgt werden sollte"; es handelte sich um die Veränderung der Zerfallsgeschwindigkeit einer 0·5%igen chloroformischen Lösung des *d*-Propylbenzylmethylphenylammoniumjodids auf Zusatz von 1% des entsprechenden Nitrats, welches an sich nicht spontan zerfällt. Die Geschwindigkeitskonstante (bei 35°) ging dabei von $6{\cdot}4 \, . \, 10^{-3}$ auf $5{\cdot}6 \, . \, 10^{-4}$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 118 (1910).

herunter, woraus zunächst auf eine Zurückdrängung des Dissociationsgrads der Doppelmolekel des quartären Ammoniumhaloids geschlossen wurde. Obwohl nun Herr v. Halban an der Auffindung der Association der Salze in Chloroform, bzw. des Zusammenhangs derselben mit dem „Gang" der Geschwindigkeitskonstanten ganz unbeteiligt war[1]), nahm er sich doch unserer — in wenigen Zeilen beschriebenen — Beobachtung an, um dieselbe zu einer 7 Seiten langen theoretischen und experimentellen Arbeit auszubauen. Dieses Vorgehen müssen wir um so mehr verurteilen, als zwischen der Veröffentlichung unserer und der v. Halbanschen Arbeit kaum $^5/_4$ Jahre vergangen sind, also nicht davon die Rede sein konnte, dass eine weitere Ausarbeitung unserer vorläufigen Angaben von uns nicht mehr zu erwarten gewesen wäre. Herr v. Halban hat sich nicht einmal veranlasst gesehen, vor Inangriffnahme seiner eigenen Versuche bei uns anzufragen, ob, bzw. wie weit die Versuche fortgesetzt seien.

Tatsächlich hatte inzwischen Herr Staatsrat P. Dauge (zurzeit in Riga, Chemisches Laboratorium des Polytechnikums) im Frühjahr 1910 die Fortführung der Versuche übernommen, deren hauptsächliches Ergebnis Herr v. Halban ihm durch sein ungewöhnliches Vorgehen vorweg genommen hat.

Bei systematischer Durchführung der Versuche, zu denen die erste Beobachtung von Wedekind und Paschke Veranlassung gegeben hatte, ist auch Herr Dauge zu dem Resultat gekommen, dass der Vorgang, der sich bei Zugabe von inaktiven, nicht spaltbaren Salzen zur chloroformischen Lösung des aktiven Jodids abspielt, nicht in einer Zurückdrängung des Dissociationsgrads der Doppelmolekel des Haloidsalzes besteht, sondern in einer regelrechten doppelten Umsetzung in einem nichtdissociierenden Lösungsmittel entsprechend dem Schema:

$$d\text{-}(CH_3)(C_3H_7)(C_7H_7)(C_6H_5)NJ + r\text{-}(CH_3)(C_3H_7)(C_7H_7)(C_6H_5)N.NO_3$$
$$\rightleftarrows r\text{-}(CH_3)(C_3H_7)(C_7H_7)(C_6H_5)J$$
$$+ d\text{-}(CH_3)(C_3H_7)(C_7H_7)(C_6H_5).N.NO_3.$$

Von diesen vier im Gleichgewicht vorhandenen Bestandteilen zerfallen nur die beiden Jodide; bei der polarimetrischen Messung des Zerfalls kommt indessen nur das als aktiver Bestandteil vorhandene Salz in Betracht, wodurch die Verringerung der Geschwindigkeit der Drehungsabnahme erklärt wird. Dieser Auffassung entsprechend, machte die Drehungsabnahme an einem bestimmten Punkte Halt, d. h. wenn sämtliches aktives Jodid in Tertiärbase und Halogenalkyl zerfallen ist.

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2420 (1908).

Die verbleibende Drehung entspricht dem vorhandenen aktiven Nitrat, das zusammen mit dem im Gleichgewicht existierenden inaktiven Nitrat dann mit Äther ausgefällt werden kann. Herr Dauge hat dann weiter den Einfluss studiert, den eine Erhöhung des Zusatzes an inaktivem Nitrat bewirkt, ferner das Verhalten von andern Anionen (Perchlorat, Acetat, Rhodanid usw.), welche mit dem Kation ebenfalls nicht zerfallende Salze bilden, und endlich die Einwirkung von Salzen mit ungleichem Kation. Die ganze Untersuchung soll erst später publiziert werden, da noch einige Lücken auszufüllen, und verschiedene Widersprüche aufzuklären sind. Wir beschränken uns daher auf die Widergabe eines Resultats, das mit Rücksicht auf die noch relativ wenig erforschten Umsetzungen von Elektrolyten in nicht dissociierenden Lösungsmitteln von Interesse sein dürfte. Es handelt sich um die Abhängigkeit der Verminderung der Zerfallsgeschwindigkeit von der Konzentration des zugesetzten Nitrats, worüber folgende kleine Tabelle Auskunft gibt.

Mole aktives Jodid	Mole inaktives Nitrat	Geschwindigkeitskonstante (abgerundet) bei 35°
1	0	0·01
1	$^1/_5$	0·007
1	1	0·003
1	2	0·002
1	3	0·0009

Um die Verteilung des aktiven Kations auf Jodid und Nitrat festzustellen, wurde der in jedem Fall verbleibende aktive Rest bestimmt[1]), dessen Drehung also eine Zeitlang konstant bleibt.

1 : 0	0% aktiver Rest
1 : $^1/_5$	15 „ „ „
1 : 1	50 „ „ „
1 : 2	67 „ „ „
1 : 3	75 „ „ „

Von Bedeutung ist ferner eine Messungsreihe unter Zusatz von aktivem Nitrat. Hier war an sich — soweit eine Umsetzung in Betracht kommt — kein Effekt zu erwarten. Bei Verwendung von 1 Mol des Nitrats auf 1 Mol des Jodids wurde aber tatsächlich eine erhebliche Verringerung der Zerfallsgeschwindigkeit beobachtet ($k = 0·0025$, also etwa wie bei der Einwirkung von inaktivem Nitrat). Das würde also — im Sinne der v. Halbanschen Ausführungen — bedeuten, dass

[1]) Die Drehung zeigt natürlich nur eine vorübergehende Konstanz, da es sich ja um ein gestörtes Gleichgewicht handelt: *d*-Jodid bildet sich zurück und zerfällt weiter.

die Reaktionsgeschwindigkeit als solche durch den Nitratzusatz vermindert wird. Da in einem weitern Versuch festgestellt wurde, dass die an sich beständige chloroformische Lösung des aktiven Nitrats auf Zusatz von Benzyljodid langsam zerfällt, so wäre in obigem Falle eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das beim Zerfall entstehende Benzyljodid wahrscheinlicher gewesen. Tatsächlich ist der Grenzwert der Drehung etwas kleiner, als sich aus der Menge angewandten Nitrats berechnet, und bei längerem Stehen tritt auch hier eine weitere Abnahme der Drehung ein[1]) (in elf Tagen von $+1{\cdot}29$ auf $+0{\cdot}56^0$). Inaktives und aktives Perchlorat verhält sich den Nitraten ähnlich; die andern Anionen zeigen dagegen interessante Abweichungen. Hervorzuheben ist, dass auch Salze mit ungleichnamigem und nicht asymmetrischem Kation — und zwar sowohl Nitrate als auch Jodide — ebenfalls verzögernd auf die Zerfallsgeschwindigkeit der aktiven Ammoniumsalze wirken, während gewisse Säuren, sowie ein Nichtelektrolyt, wie das Äthylnitrat, einen beschleunigenden Einfluss haben.

Die Vorgänge, die sich bei Zusatz verschiedener Stoffe zu den chloroformischen Lösungen der optisch-aktiven Ammoniumsalze abspielen[2]), scheinen zum Teil komplizierter Natur zu sein, und wir behalten uns die weitere Bearbeitung dieses Gebiets ausdrücklich vor[3]).

Endlich ist auf den dritten Punkt der v. Halbanschen Kritik einzugehen. Es handelt sich dabei um Messungen über die Bildungsgeschwindigkeit des Benzyldimethylphenylammoniumbromids in Chloroform, die überhaupt noch in keiner Zeitschrift veröffentlicht worden sind[4]). Wir müssen diese Versuche also hier zunächst mitteilen, um auf die v. Halbanschen Bemerkungen antworten zu können.

Zunächst haben wir eine orientierende Messung in bromoformischer Lösung auf kryoskopischem[5]) Wege ausgeführt.

Im 36·78 g Bromoform wurden 0·2301 g Methylpropylanilin und 0·3845 g Benzylbromid aufgelöst. Die unmittelbar hinterher beobachtete

---

[1]) Eine Lösung des reinen Nitrats in Chloroform ($[\alpha]_D = 85{\cdot}4^0$) bleibt in zehn Tagen vollkommen unverändert.

[2]) Trotz der minimalen elektrischen Leitfähigkeit in Chloroform lassen sich deutliche zeitliche Änderungen des Widerstands verfolgen.

[3]) Zurzeit sind parallele polarimetrische und titrimetrische Messungen im Gange.

[4]) Die Versuche sind lediglich in der Tübinger Dissertation von F. Paschke beschrieben, ausserdem existiert nur ein kurzes Referat über einen Vortrag in der Tübinger Chemischen Gesellschaft [vgl. Chemiker-Zeitung **33**, 854 (1909)].

[5]) Vgl. E. Wedekind u. F. Paschke, Kryoskopische Messung von Zerfallsgeschwindigkeiten quartärer Ammoniumsalze in Bromoform [Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3072 (1911)].

Depression betrug 1·423° (berechnet 1·557°); danach mussten beide Substanzen als normale Molekeln gelöst sein. Die Depression nahm dann schnell ab und betrug nach 8 Stunden 1·300°, nach 2 Tagen 1·143°. Dieser Wert blieb dann annähernd konstant.

Eine Messung der Bildungsgeschwindigkeit auf diesem Wege schien wenig Erfolg zu versprechen. Es wurden daher Messungen auf titrimetrischem Wege angestellt, obwohl mit Rücksicht auf den raschen Verlauf der Gegenreaktion genaue Resultate kaum zu erwarten waren. Indessen kam es uns hauptsächlich darauf an, den zu erwartenden Unterschied in den Temperaturkoeffizienten von Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit festzustellen. Wir untersuchten zu dem Zweck die Bildungsgeschwindigkeit des Benzyldimethylphenylammoniumbromids in Chloroform bei 18, 38 und 48°. Die Komponenten Dimethylanilin und Benzylbromid wurden gelöst zu einer Konzentration von je 0·082 g Molen pro Liter. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle[1]) wiedergegeben.

t	pro 10 ccm Lösung verbrauchte $^1/_{40}$-norm. $AgNO_3$	k
	18°.	
75	3·6	2·0 . 10^{-2}
135	4·2	1·32 . 10^{-2}
	38°.	
150	6·6	2·05 . 10^{-2}
	48°.	
151	6·8	2·11 . 10^{-2}
204	8·1	1·96 . 10^{-2}

Die Werte von k zeigen einen geringen fallenden Gang, besonders bei niederer Temperatur, wie auch aus einigen hier nicht angeführten Messungen hervorgeht[2]). Daher kann auch der Temperaturkoeffizient der Bildungsgeschwindigkeit nicht genau berechnet werden, zumal die Unterschiede sehr klein sind (trotz eines Intervalles von 30°). Nimmt man den mittlern Wert für ein Intervall von 10°, so ergibt sich nach

[1]) Hierin bedeutet k die Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Reaktion:

$$k = \frac{x}{t\,(a-x)\,a};$$

x ist aus den verbrauchten ccm $^1/_{40}$-norm. $AgNO_3$ berechnet.

[2]) Die Ursache hierfür könnte an einer hemmenden Wirkung des gebildeten Salzes liegen, analog der bekannten Erscheinung, die W. Ostwald bei der Verseifung von Äthylacetat mit Ammoniak beobachtet hat; vgl. W. Nernst, Theoret. Chemie, 5. Aufl., S. 553.

der van 't Hoffschen Formel $\frac{k(t+10)}{kt}$ der Temperaturkoeffizient zu 1·02[1]), bzw. 1·16, je nachdem man für k die ersten oder die zweiten Bestimmungen bei 18 und 48° benutzt. Von diesen Werten dürfte der höhere der Wahrheit am nächsten kommen, zumal Reaktionen mit Temperaturkoeffizienten unter 1·2 bisher kaum bekannt sind. v. Halban findet nun bei seinen Messungen über die Bildungsgeschwindigkeit des Benzyldimethylphenylammoniumbromids in Chloroform, die bei 0 und 25° vorgenommen wurden, den Temperaturkoeffizienten für 10° zu 1·7; auch zeigen seine Konstanten einen geringen steigenden Gang. v. Halban meint, daraus schliessen zu sollen, dass unser Resultat auf einem Irrtum beruht. Wenn auch zugegeben werden soll, dass unsere Zahl eher etwas zu klein als zu gross ist, da bei der relativ hohen Temperatur von 48° die Geschwindigkeit der Gegenreaktion eine erhebliche ist, so dürfte das etwas abweichende Ergebnis v. Halbans kein Grund sein, an der Zuverlässigkeit gerade unserer Messungen zu zweifeln. Wir haben aber doch Veranlassung genommen, unsere Messungen unter ähnlichen Bedingungen zu wiederholen. Das Resultat war folgendes:

Dimethylanilin und Benzylbromid in Chloroform (0·08 g Mole pro Liter).

t	pro 10 ccm Lösung verbrauchte $^1/_{40}$-norm. $AgNO_3$	k
	15°.	
80	3·7	0·019
150	4·5	0·012
	Mittel	0·0155
	50°.	
150	7·0	0·022
300	8·5	0·022

Bei einer Wiederholung wurde — innerhalb der Fehlergrenzen — Übereinstimmung gefunden.

Diese Werte zeigen keine erheblichen Abweichungen von den frühern. Der Temperaturkoeffizient für 10° berechnet sich daraus zu 1·14 (aus $k^{15} = 0·015$ und $k^{50} = 0·022$), bzw. 1·23 (aus $k^{15} = 0·012$ und $k^{50} = 0·022$), also zu rund 1·2, während v. Halban 1·7 findet. Wir wollen nun nicht in denselben Fehler verfallen und v. Halbans Wert für falsch erklären, zumal die Versuchsbedingungen nicht ganz

[1]) In der Dissertation von Paschke (S. 62) war dieser Wert aus den ersten Bestimmungen berechnet.

vergleichbar sind. Die Differenz scheint uns auch nicht so erheblich zu sein, dass derjenige Punkt, auf den wir Wert legten, davon berührt wird. v. Halban scheint allerdings zu glauben, dass wir gerade den aus den ersten Geschwindigkeitskoeffizienten berechneten Wert (1·02) für die untersuchte Umsetzung als besonders charakteristisch gehalten haben; das hätte er auch erfahren, wenn er das Erscheinen der eigentlichen Publikation abgewartet hätte. Das Wesentliche ist nämlich, dass der Temperaturkoeffizient der Bildungsgeschwindigkeit relativ klein, und derjenige der Zerfallsgeschwindigkeit gross ist, und hieran wird durch die bestehende kleine Diskrepanz nichts geändert. v. Halban selbst hat den Temperaturkoeffizienten für die Zerfallsgeschwindigkeit der von ihm untersuchten Salze zu 5·3 angegeben[1]), nachdem wir zuerst auf den abnorm hohen Temperaturkoeffizienten dieser Zerfallsreaktionen hingewiesen hatten[2]).

Die Werte für die Temperaturkoeffizienten, die wir im Verlaufe unserer Untersuchungen erhalten haben, finden sich in nachstehender Tabelle vereinigt:

Salz	$\frac{k(t+10)}{kt}$	Intervall
Allylmethylphenylbenzylammoniumjodid	3·7	25—35°
Diäthylphenylbenzylammoniumjodid	3·6	35—45
Diäthylphenylallylammoniumjodid	3·7	35—45
Allylmethylphenylbenzylammoniumbromid	3·7	25—35
Allylmethylphenylbenzylammoniumbromid	4·1	35—45
Diäthylphenylbenzylammoniumbromid	3·9	35—45

Da die zur Berechnung der Temperaturkoeffizienten benutzten Geschwindigkeitskonstanten einen mehr oder weniger grossen Gang zeigen, dessen Ursache in der Dissociation der Doppelmole der Salze gefunden wurde, so wurden für diese vergleichende Zusammenstellung die Mittelwerte angegeben[3]). Danach käme dem Allylmethylbenzylphenylammoniumbromid der höchste Temperaturkoeffizient zu.

Jedenfalls liegt der grosse Unterschied in den Temperaturkoeffizienten von Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit auf der Hand; erstere liegen zwischen 1·2—1·7[4]), letztere zwischen 3·6—5·3. Die hohen Tem-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 174 (1909).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1034 (1908).

[3]) Dieselben sind daher nicht ganz genau, da ja mit zunehmender Temperatur der Dissociationsgrad wächst. Leider sind wir noch nicht dazu gekommen, die Dissociationsgrade aller Salze zu bestimmen.

[4]) Hemptinne und Bekaert [Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 236 (1898)] fanden für die Bildungsgeschwindigkeit des Tetraäthylammoniumjodids den Wert

peraturkoeffizienten sind nun, worauf inzwischen auch schon v. Halban hingewiesen hat, durchweg den monomolekularen Reaktionen eigentümlich (z. B. Zuckerinversion 5·9, Umlagerung von Diazoaminobenzol in Aminoazobenzol 4·1, Oxalsäurezerfall 4·2 usw.), während die bi- und polymolekularen Reaktionen im allgemeinen kleine Temperaturkoeffizienten haben. Besonders gering ist offenbar die Temperaturabhängigkeit der Additionsvorgänge, für welche die Bildung der Ammonium- und Sulfoniumsalze Beispiele sind. Hier ist man der von der kinetischen Theorie — Vermehrung der Zusammenstösse der Molekeln durch Wärmezufuhr — geforderten Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ($^1/_6$% pro Grad) am nächsten.

1·9. Diese Angabe war uns aber nicht unbekannt, wie v. Halban vermutet. Herr Dr. Paschke hat dieselbe indessen nicht zitiert, da er nur diejenigen aromatischen Salze in Betracht gezogen hatte, die auch Zerfall erleiden.

Strassburg, Anorg. Abteilung des chem. Universitäts-Instituts,
im Oktober 1912.

Über die Xanthogensäure und die Kinetik ihres Zerfalls.

Von

Hans von Halban und Alexander Kirsch[1]).

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 10. 12.)

Zeise[2]) hat die Xanthogensäure $CS\begin{matrix}OC_2H_5\\ SH\end{matrix}$ aus dem von ihm entdeckten Kaliumsalz in Freiheit gesetzt und ihr Verhalten studiert. Seine Versuche wurden von Couerbe[3]) wiederholt und erweitert. Das Verhalten der freien Säure beschreiben beide Autoren übereinstimmend: Versetzt man die eisgekühlte wässerige Lösung des Kaliumsalzes mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure, so fällt die Xanthogensäure als ein schweres Öl aus. Dieses Öl fängt, gleichgültig, ob in Berührung mit Wasser gelassen oder davon getrennt und schnell unter Kühlung über Chlorcalcium getrocknet, nach einigen Minuten plötzlich an, warm zu werden und zerfällt unter stürmischem Aufkochen in Schwefelkohlenstoff und Alkohol:

$$CS\begin{matrix}OC_2H_5\\ SH\end{matrix} = CS_2 + C_2H_5OH.$$

Aus diesen Angaben, von deren Richtigkeit wir uns überzeugt haben, scheint hervorzugehen, dass die Xanthogensäure nicht nur sehr unbeständig, sondern auch äusserst wenig haltbar ist[4]), und dass der Zerfall eine ausgesprochen exotherme Reaktion darstellt.

Die eigentümliche, langsam beginnende, plötzlich heftig werdende

---

[1]) Auszug aus der demnächst erscheinenden Dissertation von A. Kirsch.

[2]) Pogg. Ann. **32**, 305 (1834); **35**, 487 (1835).

[3]) Ann. Chim. Phys. **61**, 251 (1836).

[4]) Der Ausdruck „beständig“ wird vielfach noch für Systeme gebraucht, welche sich innerhalb der in Betracht kommenden Zeit praktisch nicht verändern, ohne Rücksicht darauf, ob sich solche Systeme im Gleichgewicht befinden oder nicht. Man sollte hier besser das Wort „haltbar“ verwenden.

Zersetzung könnte man auf den ersten Anblick auf die exotherme Natur der Reaktion zurückzuführen geneigt sein.

Doch scheint diese Erklärung nicht befriedigend, wenn man beachtet, dass eine Zeitlang scheinbar gar nichts geschieht, und dass das Temperaturintervall, begrenzt durch die Siedetemperatur der entstehenden Mischung, relativ klein ist.

Die Reaktion erregt auch in anderer Beziehung Interesse. Sie ist formal dem Zerfall der Sulfin-[1]) und Ammoniumsalze[2]) einigermassen analog, aber sie unterscheidet sich dadurch, dass das Gleichgewicht unmessbar weit nach der Seite des Zerfalls verschoben ist — in dem beim Zerfall entstehenden Gemisch lässt sich keine Spur von Xanthogensäure mehr nachweisen —, und dass beim Zerfall Wärme frei wird.

Es erschien deshalb wünschenswert, die Kinetik der Reaktion zu untersuchen und dabei, wenn möglich, das eigentümliche Verhalten der freien Säure aufzuklären.

Allerdings schien die Aussicht auf Erfolg zunächst sehr gering. Denn abgesehen davon, dass die geringe Haltbarkeit der freien Säure das Arbeiten voraussichtlich sehr erschweren musste, war auch nach den bisherigen Erfahrungen zu erwarten, dass der Zerfall, der schon bei Abwesenheit von Lösungsmitteln so schnell verläuft, in Lösung noch schneller erfolgen würde. Doch zeigten Vorversuche, dass der Zerfall in einzelnen Lösungsmitteln sehr langsam vor sich geht[3]).

Vorversuche.

Es handelte sich vor allem darum, die Säure solange wie möglich aufbewahren zu können. Die aus der Lösung des Salzes gefällte Säure wurde zunächst mehrmals mit Eiswasser dekantiert, bis keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war. Dann wurde das Wasser mittels einer Pipette so vollständig als möglich entfernt und die Säure in ein Reagensglas gebracht, in welchem sich Chlorcalcium befand, und welches von einer Chlorcalcium—Eis—Kältemischung umgeben war. Trotz der tiefen Temperatur war jedoch die Säure nach einer Stunde vollkommen zersetzt.

Von der Annahme ausgehend, dass es wesentlich sein dürfte, die Säure so rasch wie möglich zu trocknen, wurde nun das Gemenge von

---

[1]) H. v. Halban, Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 129 (1909).

[2]) H. v. Halban, loc. cit., Z. f. Elektroch. **13**, 57 (1907). Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2417 (1908). Vgl. auch E. Wedekind und F. Paschke, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2659 (1908).

[3]) Das hat kürzlich auch A. Hantzsch bei Absorptionsmessungen beobachtet. Z. f. Elektroch. **18**, 475 (1912).

Säure und Chlorcalcium durch einen energischen Strom trockenen, vorgekühlten Wasserstoffs gerührt. Auf diese Weise liess sich die Säure doch einige Stunden halten, und wir konnten darangehen, den Verlauf des Zerfalls in Lösung zu untersuchen.

Zur Verfolgung der Reaktion kamen die Titrationsmethoden von Oddo[1]) und von Rupp und Kraus[2]) in Betracht. Erstere schied aus, nachdem wir uns überzeugt hatten, dass sie nur in relativ konzentrierten Lösungen gute Resultate liefert.

Die Methode von Rupp und Kraus beruht auf der Reaktion:

$$2\,CS\begin{matrix}OC_2H_5\\ \\ SH\end{matrix} + J_2 = 2\,HJ + \begin{matrix}OC_2H_5 & OC_2H_5\\ CS & CS\\ S\text{———} & S\end{matrix}\,.$$

Sie ist an sich vorzüglich und gibt, wenn man sich einmal eingearbeitet hat, auch in sehr verdünnten Lösungen noch gute Resultate. Wir haben uns auch davon überzeugt, dass, was für uns besonders in Betracht kam, der Umschlag weder durch Verdünnung, noch durch einen Überschuss an Bicarbonat beeinflusst wird[3]). Dagegen ruft die Gegenwart der meisten organischen Lösungsmittel Störungen hervor[3]). Es wurde deshalb meist so gearbeitet, dass die in Röhrchen eingeschmolzenen Proben der Lösung nach Öffnen des Röhrchens in einen Scheidetrichter gebracht und mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt wurden. Diese wurde von dem organischen Lösungsmittel getrennt und das Ausschütteln, nun mit Wasser, so oft wiederholt, bis dieses kein Jod mehr verbrauchte. Andere Lösungsmittel, wie Äther und Aceton, wurden durch Wegkochen auf dem Wasserbad entfernt, nachdem wir uns überzeugt hatten, dass sich der Titer der wässerigen Xanthogenatlösung dabei nicht ändert[3]).

Die Reaktion wurde bei hoher Versuchstemperatur durch plötzliches Abkühlen der Röhrchen unterbrochen. Bei niedriger Versuchstemperatur und grosser Reaktionsgeschwindigkeit wurden die Proben nicht eingeschmolzen, sondern von Zeit zu Zeit mit der Pipette entnommen und direkt in die Bicarbonatlösung fliessen gelassen. Wenn nötig wurde zur Titration eine enge, in 0·01 ccm geteilte Bürette benutzt.

Die Röhrchen, wie alle Gefässe, welche mit den Reaktionsflüssigkeiten in Berührung kamen, wurden mit Bichromat-Schwefelsäure gereinigt, dann ausgedämpft und scharf getrocknet.

Die Röhrchen oder Kölbchen befanden sich in Thermostaten, deren

---

[1]) Gaz. chim. it. **33**, II. 903 (1903).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4157 (1903).

[3]) Daten darüber finden sich in der Dissertation.

Temperatur durch Toluolregulatoren konstant gehalten wurde, die verwendeten Thermometer waren mit dem Normalthermometer verglichen. Im allgemeinen können die Temperaturangaben als auf 0·1° genau angesehen werden. Bei 0° wurde als Thermostat ein mit Eis und Wasser gefülltes Dewargefäss verwendet. In einigen Fällen war es notwendig, bei einer wenig über Null liegenden Temperatur zu arbeiten. Dann diente als Thermostat ein mit einem Brei von festem und flüssigem („käuflichem") Benzol gefülltes Dewargefäss. Ein solches hält, am besten in einem Eisschrank, eine Temperatur von 4·7° vorzüglich konstant.

Zunächst wurden Versuche in Benzol angestellt, Kahlbaumsches thiophenfreies Benzol wurde über Natrium gekocht und von diesem abdestilliert.

Die mit den benzolischen Lösungen angestellten Versuche ergaben so widerspruchsvolle Resultate, dass es durch längere Zeit unmöglich schien, die Reaktion aufzuklären. Die mit neuen Proben Xanthogensäure gemachten Messungen ergaben jedesmal andere Geschwindigkeiten und liessen kein einfaches Zeitgesetz erkennen.

Schliesslich waren aber doch Regelmässigkeiten zu bemerken, die zur Aufklärung und Überwindung der Schwierigkeiten führten. Es zeigte sich nämlich, dass die beobachtete Zerfallsgeschwindigkeit um so grösser war, je später die verwendete Säure dem Aufbewahrungsgefäss entnommen wurde. Ausserdem aber war die mit derselben Xanthogensäureprobe erhaltene Geschwindigkeit um so grösser, je grösser die Anfangskonzentration der Lösung war. Zur Illustration diene ein Vergleich der Versuche 1 und 3, bzw. 1 und 2. Die für diese Versuche verwendete Xanthogensäure entstammte einer Portion, jedoch war die in 3 benutzte Säure später dem Aufbewahrungsgefäss entnommen.

In den Tabellen bedeutet t die Zeit in Minuten, ccm die bei der Titration verbrauchten ccm Jodlösung, k die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung, berechnet mit Briggschen Logarithmen. Die Konstanten sind stets von der ersten Titration aus berechnet. In einzelnen Fällen sind ausserdem die von Titration zu Titration berechneten Konstanten

Tabelle 1.

Benzol.

Xanthogensäure 0·09-norm.

Je 5 ccm. 55°.

t	ccm	k
0′	9·19	—
120	8·5	0·000283
308	7·45	0·000789

Tabelle 2.

Benzol.

Xanthogensäure 0·18-norm.

Je 5 ccm. 55°.

t	ccm	k
0′	18·21	—
20	14·10	0·0053
40	5·20	0·0211

Tabelle 3.

Benzol.

Xanthogensäure 0·08-norm.

Je 10 ccm. 55°.

t	ccm	k
0′	17·56	—
10	15·20	0·0043
40	10·60	0·0078

angegeben und dann mit k' bezeichnet. Ferner ist immer die (ungefähre) Anfangskonzentration der Xanthogensäure angegeben.

Diese Abnormitäten, welche, wie erwähnt, trotz zahlreicher Wiederholungen der Versuche immer wieder auftraten[1]), legten den Gedanken nahe, dass die Reaktion durch eines der Reaktionsprodukte beschleunigt wird, eine Annahme, auf die ja auch der eigentümliche Verlauf des Zerfalls der freien Säure hindeutet. Tatsächlich zeigte ein Versuch, bei welchem der benzolischen Lösung von vornherein Alkohol zugesetzt wurde, dass dieser die Reaktion ausserordentlich stark beschleunigt.

Tabelle 4.

25 ccm Benzol — 5 ccm Alkohol.

Xanthogensäure 0·05-norm.

Je 3 ccm. 25°.

t	ccm	k
0′	3·35	—
12	2·45	0·0113
23	1·71	0·0127
37	1·20	0·0121
	Mittel	0·0120

Endgültige Versuche.

Es schien daher von entscheidender Bedeutung, die Xanthogensäure möglichst frei von Alkohol zu erhalten, einmal, weil anders keine reproduzierbaren Werte zu erwarten waren, und dann, weil anzunehmen war, dass sich ganz alkoholfreie Säure länger aufbewahren lassen würde.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen wurde schliesslich nach der folgenden Methode gearbeitet. Die, wie oben beschrieben, über Chlorcalcium getrocknete Säure wird in ein zweites, ebenfalls gut gekühltes[2]) Reagensglas gebracht, in welchem sich eine grössere Menge

[1]) Versuche in chloroformischer Lösung ergaben dieselben Erscheinungen. Auf ihre Wiedergabe kann hier verzichtet werden. Weitere Daten finden sich in der Dissertation.

[2]) Es genügt Eis-Kochsalzkühlung.

Phosphorpentoxyd befindet. Dieses Gefäss wird durch einen Gummipfropfen abgeschlossen, durch welchen der Stiel eines gläsernen spatelförmigen Rührers führt. (Die Form des Rührers ist wesentlich; Rührer mit Hohlräumen oder Vertiefungen sind unbrauchbar.) Oberhalb des Gummipfropfens läuft der Rührer in einem Quecksilberabschluss. Das Gefäss hat einen seitlichen Ansatz, der, möglichst wenig gegen die Gefässwand geneigt, gestattet, mittels einer Pipette Proben zu entnehmen.

Unmittelbar nach dem Einbringen der Säure wird sehr energisch gerührt, so dass sich das Phosphorpentoxyd gut in der Säure verteilt. Ist dies einmal erreicht, kann die Kühlung aufgehoben werden, und es genügt langsame Rührung, ja häufig hält sich dann die Säure auch ohne Rührung.

Die so mit Phosphorpentoxyd vermengte Säure ist nun sehr haltbar. Sie wurde manchmal eine Woche und länger bei Zimmertemperatur aufbewahrt, ohne sich merkbar zu zersetzen. Um hierüber genauern Aufschluss zu bekommen, wurden einmal von Zeit zu Zeit Proben entnommen, in eine gewogene Menge Benzol gebracht, wieder gewogen und dann mit Jod titriert. Der Versuch kann keinen Anspruch auf sehr grosse Genauigkeit machen, denn obwohl einige Zeit vor der Probenahme die Rührung abgestellt wurde, war es nicht zu vermeiden, dass geringe Mengen Phosphorpentoxyd mit entnommen und mit gewogen wurden. Doch geht aus den folgenden Zahlen hervor, dass, nachdem die Säure und das Pentoxyd einmal vermengt sind, der Zerfall praktisch nicht stattfindet.

	Gehalt der Probe an Xanthogensäure
Vor dem Vermengen	81.7 %
Nach 45′	77.5
Nach 19^h	77.5
Nach 25^h	77.0

Auch wurde einmal die mit Phosphorpentoxyd vermengte Säure unter energischer Rührung zwei Stunden lang auf 50° erwärmt, ohne sich merklich zu verändern. Filtriert man jedoch eine Probe vom Phosphorpentoxyd ab, so fängt sie nach einigen Minuten an, sich zu erwärmen, und verhält sich wie nicht mit Phosphorpentoxyd behandelte Säure.

Gegen das hier beschriebene Verfahren der Aufbewahrung der Säure liesse sich nun allerdings der Einwand erheben, dass dabei die Phosphorsäure, wohl in Form ihrer Ester, in die Xanthogensäure gelangt, und so vielleicht die Zerfallsgeschwindigkeit der gelösten Säure beeinflusst wird. Auch erschien es von vornherein nicht unmöglich,

dass die Xanthogensäure selbst mit dem Phosphorpentoxyd reagiert. Es wurde deshalb etwas Xanthogensäure, welche lange Zeit in Berührung mit Phosphorpentoxyd gewesen war, abfiltriert und analysiert.

2·46 g gaben 0·107 g $Mg_2P_2O_7$ = 1·2 % Phosphor.

Der Phosphorgehalt der Säure ist also klein, und man kann auch hieraus schliessen, dass die Säure in Gegenwart des Phosphorpentoxyds nur unmessbar langsam zerfällt. Auch haben wir gefunden, dass ein paar Tropfen über Phosphorpentoxyd getrockneten Phosphorsäureäthylesters, in die mit Phosphorpentoxyd vermengte Xanthogensäure gebracht, sofort stürmischen Zerfall hervorrufen. Der Phosphorgehalt der Xanthogensäure kann also nie einen kleinen Wert übersteigen.

Bei den folgenden Versuchen wurde, wenn es das Lösungsmittel zuliess, die mit einer Pipette dem Aufbewahrungsgefäss entnommene Xanthogensäure rasch in das Lösungsmittel gebracht und die Lösung von dem sich in Flöckchen abscheidenden Phosphorpentoxyd abfiltriert. Bei Lösungsmitteln, welche mit Phosphorpentoxyd reagieren, wurde die Xanthogensäure durch ein Faltenfilter in das Lösungsmittel filtriert.

Es musste nun vor allem klargestellt werden, ob die Abweichungen von der ersten Ordnung tatsächlich auf dem Einfluss des beim Zerfall entstehenden Alkohols beruhen. In diesem Fall mussten die Abweichungen mit steigender Verdünnung abnehmen und eventuell verschwinden, und zwar sowohl der steigende Gang der Konstanten innerhalb des einzelnen Versuchs, als auch die Abhängkeit der Konstanten von der Anfangskonzentration. Mit andern Worten, die Anfangskonstanten müssten sich mit steigender Verdünnung einem untern Grenzwert nähern. Ausserdem wäre zu erwarten, dass die Abweichungen auch ausbleiben, wenn man der Lösung von vornherein soviel Alkohol zusetzt, dass der beim Zerfall der Säure entstehende daneben zu vernachlässigen ist.

Ob sich die ersten beiden Folgerungen verwirklichen lassen, hängt davon ab, wie gross die katalytische Beschleunigung ist, und wie hohe Verdünnungen die Titrationsmethode noch zulässt.

Es hat sich ergeben, dass die ersten beiden Folgerungen sich in Benzol gerade noch realisieren lassen. Um den Gang zum Verschwinden zu bringen, muss man mit der Anfangskonzentration bis auf 0·01-norm. heruntergehen, und da werden die Messungen schon ziemlich ungenau. Immerhin geht aus den Versuchen (Tabellen 9, 10, 11, 12) mit genügender Sicherheit hervor, dass der steigende Gang verschwunden ist[1]).

---

[1]) Die Xanthogensäure wurde für jeden dieser Versuche neu hergestellt, ausserdem die für 9 und 10 verwendete Säure unter Kühlung, die für 11 und 12 verwendete bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

Tabelle 5.

Benzol.

Xanthogensäure 0·2-norm.

Je 2 ccm. 80°.

t	ccm	k_1
0′	20·18	—
32	18·70	0·00103
45	17·25	(0·0027)
0	20·32	—
32	18·50	0·00127
45	17·35	(0·00211)
	Mittel	0·00115

Tabelle 6.

Benzol.

Xanthogensäure 0·1-norm.

Je 5 ccm. 80°.

t	ccm	k_1
0′	23·2	—
104	20·1	0·00062
0	23·3	—
77	21·07	0·00062
0	18·10	—
50	16·75	0·00067
70	16·28	0·00061
0	18·02	—
50	16·72	0·00065
70	16·25	0·00060
	Mittel	0·00064

Tabelle 7.

Benzol.

Xanthogensäure 0·05-norm.

Je 10 ccm. 80°.

t	ccm	k
0′	21·64	—
80	20·07	0·000421
0	21·64	—
80	20·12	0·000403
0	21·00	—
70	19·70	0·000396
100	19·15	0·000400
0	21·00	—
70	19·63	0·000417
103	19·10	0·000390
	Mittel	0·000405

Tabelle 8.

Benzol.

Xanthogensäure 0·02-norm.

Je 20 ccm. 80°.

t	ccm	k
0′	16·9	—
170	15·3	0·000333
0	17·00	—
170	15·30	0·000352
0	20·50	—
152	18·50	0·000294
228	15·35	(0·00060)
0	20·40	—
152	18·40	0·000295
	Mittel	0·000319

Tabelle 9.

Benzol.

Xanthogensäure 0·01-norm.

Je 40 ccm. 80°.

t	ccm	k
0′	16·55	—
247	13·90	0·000307
469	12·45	0·000264

Tabelle 10.

Benzol.

Xanthogensäure 0·01-norm.

Je 20 ccm. 80°.

t	ccm	k
0′	12·65	—
240	10·75	0·000287
482	9·42	0·000266
0	12·60	—
240	10·75	0·000297
482	9·42	0·000267

Tabelle 11.

Benzol.

Xanthogensäure 0·01-norm.

Je 20 ccm. 80°.

t	ccm	k
0′	12·34	—
157	11·27	0·000252
	Gesamtmittel	0·000277

Tabelle 12.

Benzol.

Xanthogensäure 0·005-norm.
Je 40 ccm. 80°.

t	ccm	k
0′	9·08	—
159	8·35	0·000229
463	6·85	0·000283
776	5·75	0·000243
	Mittel	0·000259

Tabelle 13.

Benzol.

Xanthogensäure 0·01-norm.
Je 40 ccm. 25°.

t	ccm	k
0′	20·50	—
10200	17·20	0·0000074
23460	14·00	0·0000060
0	18·25	—
7200	16·40	0·0000064
0	18·55	—
7060	16·40	0·0000075
	Mittel	0·0000068

Tabelle 14.

Anfangskonstanten in Benzol bei 80°.

Anfangs-konzentration	k
0·2	0·00115
0·1	0·00064
0·05	0·000405
0·02	0·000319
0·01	0·000277
(0·005)	(0·000259)

Dass die zweite Folgerung erfüllt ist, geht aus den folgenden Versuchen (Tabellen 5—12) und aus Fig. 1 hervor, in welcher die Verdünnungen auf der Abszissen-, die Anfangskonstanten auf der Ordinatenachse aufgetragen sind.

Die dritte Folgerung wird durch die in den Tabellen 15 und 16 mitgeteilten Versuche bestätigt. Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, ist in einer 0·174-norm. benzolischen Alkohollösung die Geschwindigkeitskonstante auch bei grössern Xanthogensäurekonzentrationen gangfrei und innerhalb der Versuchsfehler unabhängig von der Anfangskonzentration.

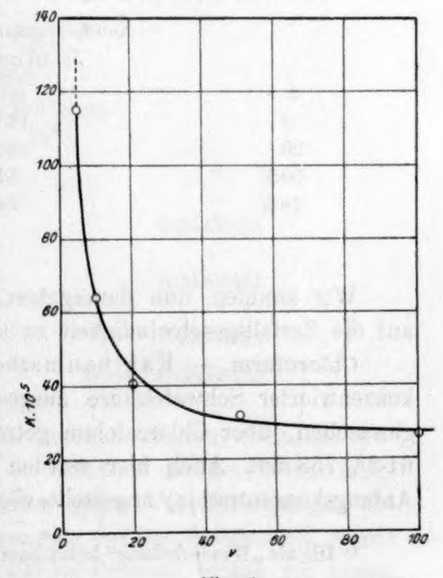


Fig. 1.

Tabelle 15.

Benzol-Alkohol 0·174-norm.

Xanthogensäure 0·05-norm.
Je 10 ccm. 25°.

t	ccm	k
0′	15·50	—
31·5′	11·85	0·00330
63	10·10	0·00278
101	7·15	0·00304
140·3	5·25	0·00325
221	3·90	0·00269
268	2·55	0·00287
	Mittel	0·00298

Tabelle 16.

Benzol-Alkohol 0·174-norm.

Xanthogensäure 0·02-norm.
Je 10 ccm. 25°.

t	ccm	k
0′	8·59	—
20·5′	7·55	0·00276
41	6·61	0·00277
61·5	5·85	0·00272
90	4·87	0·00274
123	3·90	0·00275
	Mittel	0·00275

Da es immerhin noch möglich gewesen wäre, dass ausser dem Alkohol etwaige Nebenprodukte der Reaktion die Beschleunigung verursachen, wurde eine 0·174-norm. benzolische Xanthogensäurelösung bis zum vollständigen Zerfall der Säure aufbewahrt und diese Lösung als Lösungsmittel verwendet.

Wie aus Tabelle 17 hervorgeht, ist die Geschwindigkeit in dieser Lösung völlig identisch mit der in der 0·174-norm. Alkohollösung (vgl. Tabelle 15).

Tabelle 17.

Benzol-Alkohol 0·174-norm. aus zerfallener Xanthogensäure.

Xanthogensäure 0·05-norm.
Je 10 ccm. 25°.

t	ccm	k
0′	14·66	—
20	12·97	0·0027
50·5′	9·50	0·0027
79·5	7·00	0·0033
	Mittel	0·0029

Wir konnten nun darangehen, den Einfluss des Lösungsmittels auf die Zerfallsgeschwindigkeit zu untersuchen.

Chloroform. — Kahlbaumsches Chloroform wurde mehrmals mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeschüttelt, längere Zeit mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und von Natrium destilliert. 61·2°, 758 mm. Auch hier wurden dieselben Versuche (Variation der Anfangskonzentration) angestellt wie in Benzol[1]). (Tabellen 18—22.)

[1]) Die als „Wiederholung" bezeichneten Versuche sind stets mit neuen Säureportionen angestellt.

Tabelle 18.

Chloroform.

Xanthogensäure 0·2-norm.

Je 4 ccm. 80°.

t	ccm	k
0′	17·15	—
60	15·85	0·00061
0	17·20	—
70	15·85	0·00061
0 (2 ccm)	9·70	—
70 „	8·80	0·00060
	Mittel	0·00061

Tabelle 19.

Chloroform.

Xanthogensäure 0·11-norm.

Je 10 ccm. 80°.

t	ccm	k
0′	22·50	—
60	21·40	0·000363
0	23·65	—
70	22·40	0·000339
0	23·55	—
105	22·20	0·000244
	Mittel	0·000330

Tabelle 20.

Chloroform.

Xanthogensäure 0·02-norm.

Je 20 ccm. 80°.

t	ccm	k
0′	20·00	—
195	17·90	0·000247
0	24·05	—
197	22·30	0·000162
0 (10 ccm)	8·10	—
121 „	7·60	0·000229
	Mittel	0·000219

Tabelle 21.

Chloroform.

Xanthogensäure 0·01-norm.

Je 20 ccm. 80°.

t	ccm	k
0′	8·10	—
146	7·70	0·000151
480	6·85	0·000151
1032	4·20	0·000180
	Mittel	0·000161

Tabelle 22.

Chloroform.

Xanthogensäure 0·01-norm.

Je 40 ccm. 25°.

t	ccm	k
0′	21·50	—
12795	18·70	0·00000484
0	21·05	—
11390	18·70	0·00000454
0	20·79	—
11390	18·62	0·00000423
	Mittel	0·00000450

Schwefelkohlenstoff. — Wie Vorversuche zeigten, war die Geschwindigkeit in Schwefelkohlenstoff, in welchem der Zerfall am langsamsten erfolgt, auch am empfindlichsten gegen Verunreinigungen des Lösungsmittels. Der schliesslich verwendete Schwefelkohlenstoff wurde auf folgende Weise gereinigt. Das käufliche Präparat wurde mit einem

Gemisch von Quecksilber, Sublimat und Chlorcalcium vier Wochen lang unter Lichtabschluss geschüttelt, dann abfiltriert und mit absteigendem Kühler unter Lichtabschluss destilliert. 45·73—45·75°, 749 mm. Um uns von der Trockenheit des Präparates zu überzeugen, kühlten wir es auf —25° ab, es entstand keine Trübung.

Es war nicht möglich, die Proben in Röhrchen einzuschmelzen, da es sich nicht vermeiden liess, dass sich der Dampf des Schwefelkohlenstoffs dabei entzündete. Durch starkes Abkühlen während des Zuschmelzens die Entzündung zu vermeiden, schien unzweckmässig, da dabei leicht Feuchtigkeit in die Röhren gelangt. Die Röhrchen wurden deshalb mit Korkstopfen verschlossen und diese aussen mit Siegellack abgedichtet. Ausserdem waren sie zum Schutz gegen Licht mit Stanniol umwickelt. Auf Versuche bei höherer Temperatur musste verzichtet werden, und da Alkohol hier einen besonders grossen Einfluss hat, haben wir uns damit begnügt, statt den Zerfall über ein grösseres Konzentrationsinterzall zu verfolgen, nur Parallelversuche anzustellen. (Tabellen 23, 24.)

Tabelle 23.

Schwefelkohlenstoff.

Xanthogensäure 0·01-norm.

Je 40 ccm. 25°.

t	ccm	*k*
0′	18·90	—
25725	17·45	0·00000135
0	18·90	—
25725	17·50	0·00000130
0	18·90	—
47160	12·10	(0·00000421)
0	18·85	—
47160	12·80	(0·00000357)
0	18·87	—
47160	14·60	(0·00000231)
0	18·90	—
47160	(5·50)	—

Tabelle 24.

Schwefelkohlenstoff.

Xanthogensäure 0·01-norm.

Wiederholung.

Je 40 ccm. 25°.

t	ccm	*k*
0′	25·73	—
18300	24·30	0·00000134
0	25·75	—
18300	24·35	0·00000131
	Gesamtmittel	0·00000133

Ligroin (Hexan). — Auf *n*-Hexan wurde des hohen Preises wegen verzichtet. Statt dessen wurde eine Fraktion Ligroin verwendet, welche von 65—80° überging. Das Ligroin wurde über Natriumdraht gekocht und dann von diesem abdestilliert. Die Zerfallsgeschwindigkeit in diesem Lösungsmittel ist ausserordentlich empfindlich gegen Spuren von Feuchtigkeit. Erst, als alle Röhrchen unmittelbar vor der Verwendung scharf getrocknet wurden, erhielten wir konstante Resultate. Auch hier haben wir uns mit Parallelversuchen begnügt.

Tabelle 25.

Ligroin.

Xanthogensäure 0·01-norm.

Je 40 ccm. 25°.

t	ccm	k
0′	19·90	—
25725	17·83	0·00000185
47160	15·50	0·00000230
0	19·87	—
25725	17·85	0·00000181
0	19·90	—
47160	15·55	0·00000227
0	19·85	—
47160	16·30	0·00000182
0	19·91	—
47160	16·32	0·00000184
0	19·88	—
47160	15·50	0·00000227
	Mittel	0·00000202

Tabelle 26.

Ligroin.

Xanthogensäure 0·01-norm.

Je 40 ccm. 65°.

t	ccm	k
0′	19·90	—
1080	18·80	0·0000228
0	20·00	—
2955	17·58	0·0000188
0	19·88	—
2955	17·40	0·0000196
0	19·88	—
2955	17·60	0·0000180
0	19·85	—
2955	17·50	0·0000185
0	19·87	—
2955	17·48	0·0000188
	Mittel	0·0000194

Äther. — Es wurde zunächst Äther verwendet, der längere Zeit über Natrium gekocht und von diesem abdestilliert war (33·8—33·9°; 741 mm). (Tabelle 27.)

Tabelle 27.

Äther.

Xanthogensäure 0·1-norm.

Je 5 ccm. 0°.

t	ccm	k
0′	20·29	—
941	16·50	0·000075
1463	15·85	0·000073
2649	11·80	0·000076
3936	10·20	0·000067
	Mittel	0·000074

Tabelle 28.

Äther.

Xanthogensäure 0·1-norm.

Je 5 ccm. 0°.

t	ccm	k
0′	20·29	—
941	16·50	0·000075
1463	15·85	0·000073
2649	11·80	0·000076
3936	10·20	0·000067
	Mittel	0·000074

Tabelle 28a.

Äther.

Xanthogensäure 0·05-norm.

Je 5 ccm. 45°.

t	ccm	k
0′	7·55	—
24	6·40	0·00292
48	5·70	0·00254
66	5·00	0·00271
104	3·85	0·00281
139	2·75	0·00316
	Mittel	0·00292

Da der mit Natrium behandelte Äther stets noch Spuren von Alkohol enthält[1]), wurde zur Kontrolle noch ein Versuch in ganz alkoholfreiem Äther angestellt. Zu diesem Zweck wurde der vom Natrium destillierte Äther mit einem feinpulverisierten Gemisch von festem Kaliumhydroxyd und Kaliumpermanganat eine Woche lang geschüttelt[1]), filtriert und nochmals vom Natrium abdestilliert. Dieser Äther ergab jedoch denselben Wert, wie der nur über Natrium destillierte[2]), und es wurde bei den weitern Versuchen (s. u.) deshalb nur letzterer verwendet.

Nitrobenzol. — Kahlbaumsches Nitrobenzol „aus krist. Benzol" wurde durch Auskochen getrocknet[3]). Die Messungen in diesem Lösungsmittel machten besondere Schwierigkeiten. Beim Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung entsteht eine Emulsion, die sich nur sehr langsam und unvollständig in zwei Schichten trennt. Durch Zusatz von Äther wurde die Trennung nur wenig beschleunigt. Um die verwendete Menge Nitrobenzol möglichst herabzusetzen, musste die Konzentration der Xanthogensäure erhöht werden. Dann mussten wir uns allerdings mit Parallelversuchen begnügen, da bei den verwendeten Konzentrationen die Konstanten schon steigenden Gang zeigen (Tabelle 29). Auch in Nitrobenzol wird die Zerfallsgeschwindigkeit durch Feuchtigkeit stark beeinflusst. Um uns darüber zu orientieren — es wollte anfangs nicht gelingen, reproduzierbare Werte zu erhalten —, stellten wir folgenden Versuch an. Durch eine Probe Nitrobenzol wurde längere Zeit Luft

Tabelle 29.

Nitrobenzol.

Xanthogensäure 0·1-norm.
Je 5 ccm. 25°.

t	ccm	k
0'	27·50	—
156	23·75	0·000408
0	27·60	—
167	23·50	0·000428
0	27·20	—
145	23·80	0·000400
0	27·20	—
152	23·50	0·000422
	Mittel	0·000415

Tabelle 30.

Nitrobenzol.

Xanthogensäure 0·1-norm.
Je 5 ccm. 4·7°.

t	ccm	k
0'	25·40	—
953	22·60	0·000058
0	25·35	—
951	22·40	0·000057
0	25·35	—
945	22·30	0·000059
0	25·40	—
950	22·60	0·000053
0	25·40	—
970	22·30	0·000048
	Mittel	0·000055

[1]) J. Wade und H. Finnemore, Journ. Chem. Soc. **95**, 1842 (1909).
[2]) Vgl. Dissertation.
[3]) F. C. Hansen, Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 593 (1904).

geleitet, welche vorher eine Spiralwaschflasche mit 10%iger wässeriger Chlorcalciumlösung passiert hatte. Auf diese Weise wurde das Nitrobenzol mit Wasser nahezu gesättigt, ohne dass sich Tröpfchen bilden konnten. Wie Tabelle 31 zeigt, wird die Geschwindigkeit durch den Wassergehalt etwa auf das Sechsfache erhöht.

Tabelle 31.

Nitrobenzol (feucht).

Xanthogensäure 0·1-norm.
Je 5 ccm. 25°.

t	ccm	*k*
0′	30·40	—
20	27·20	0·00241
41	23·80	0·00259
63	19·60	(0·00309)
88	14·00	(0·00383)
108	10·80	(0·00424)
	Mittel	0·0025

Um uns davon zu überzeugen, dass diese Erhöhung wirklich auf dem Wassergehalt beruht, wurde das feuchte Nitrobenzol nun wieder ausgekocht und der Versuch wiederholt. Es ergab sich wieder derselbe Wert wie vor dem Durchleiten der feuchten Luft[1]).

Aceton. — Sowohl gewöhnliches als auch über die Bisulfitverbindung gereinigtes Aceton wurde erst 14 Tage mit Chlorcalcium, dann acht Tage mit wasserfreiem Kupfersulfat geschüttelt und destilliert (56·4°; 769 mm).

Wie aus den Tabellen 32, 33 hervorgeht, gaben beide Präparate denselben Wert.

Tabelle 32.

Aceton (gew.).

Xanthogensäure 0·1-norm.
Je 5 ccm. 0°.

t	ccm	*k*
0′	24·02	—
12	22·00	0·00315
25	19·80	0·00334
39	17·97	0·00326
55	15·87	0·00327
72	14·00	0·00325
92	12·20	0·00319
	Mittel	0·00324

Tabelle 33.

Aceton (Bisulfit).

Xanthogensäure 0·1-norm.
Je 5 ccm. 0°.

t	ccm	*k*
0′	25·30	—
30	20·70	0·00290
44	18·60	0·00305
65	16·00	0·00306
88	13·15	0·00323
111	10·50	0·00343
	Mittel	0·00314

[1]) Vgl. Dissertation.

Tabelle 34.

Aceton.

Xanthogensäure 0·1-norm.

Je 5 ccm. 25°.

t	ccm	k
0'	22·93	—
16	7·75	0·0294
0	18·40	—
13	6·40	0·0353
0	17·45	—
18	4·15	0·0344
0	11·15	—
11	4·53	0·0355
0	10·09	—
10	4·30	0·0370
	Mittel	0·0343

Entsprechend der grossen Zerfallsgeschwindigkeit in diesem Lösungsmittel sind die Konstanten trotz der grössern Konzentration vollkommen gangfrei. Die Versuche bei 0° wurden so ausgeführt, dass in das vorgekühlte Lösungsmittel die Xanthogensäure gebracht und dann von Zeit zu Zeit Proben mit einer Pipette entnommen wurden, welche von einem Kühlmantel umgeben war.

Alkohol. — Der Alkohol war acht Tage mit Kalk gekocht und dann abdestilliert. Vorversuche hatten gezeigt, dass es infolge der ausserordentlich grossen Zerfallsgeschwindigkeit unmöglich ist, die Versuche in diesem Lösungsmittel so anzustellen wie in den übrigen. Es wurde folgendermassen verfahren: Gleiche Volumina, 0·2-norm. Lösungen von Kaliumxanthogenat und Chlorwasserstoff in Alkohol wurden in Reagensgläsern auf 0° abgekühlt, zusammengegossen und die Mischung nach der entsprechenden Zeit in die Bicarbonatlösung geschüttet. Es ist wohl nicht anzunehmen, dass das bei der Reaktion entstehende Chlorkalium die Geschwindigkeit beeinflusst. Doch sollen die Versuche, wenn möglich, noch auf einem andern Wege kontrolliert werden.

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit erkennen zu können, müssen wir nun alle Messungen auf dieselbe Temperatur beziehen. Da in Schwefelkohlenstoff und Alkohol Messungen nur bei 25, bzw. 0° angestellt wurden, lässt sich das Verhältnis der Geschwindigkeiten in diesen beiden Lösungsmitteln nicht ganz exakt angeben. In Tabelle 36 sind in der zweiten Spalte die Geschwindigkeitskonstanten für 25°, in der dritten diejenigen für 0° zusammengestellt. Dabei wurde für Schwefelkohlenstoff die Temperaturabhängig-

Tabelle 35.

Alkohol.

Xanthogensäure 0·2-norm.

Je 10 ccm. 0°

t	ccm	k
0′	31·47	—
3	12·26	0·137
0	31·47	—
3	12·20	0·142
0	31·47	—
2	16·00	0·147
0	31·47	—
2	16·40	0·141
0	31·47	—
4	9·00	0·136
0	31·47	—
5	5·30	0·155
	Mittel	0·143

keit in Ligroin, als dem in bezug auf die Geschwindigkeit nächststehenden Lösungsmittel angenommen, für Alkohol diejenige in Benzol (vgl. S. 357). Da die Messungen in Ligroin etwas unsicher sind (vgl. S. 337), kann man es als wahrscheinlich ansehen, dass die Temperaturabhängigkeit in diesem Lösungsmittel in Wirklichkeit den übrigen Werten ähnlicher, also grösser ist. Wahrscheinlich ist also auch das Verhältnis der Geschwindigkeiten in Schwefelkohlenstoff und Alkohol bei 0° noch grösser als hier angenommen. Ferner sind der bequemern Übersichtlichkeit halber in der vierten Spalte die Werte der Geschwindigkeitskonstanten bei 25° auf die Konstante in Schwefelkohlenstoff als Einheit umgerechnet wiedergegeben.

Tabelle 36.

Lösungsmitteleinfluss.

	k 25°	k 0°	k 25°	Dielektrizitäts-konstante	A
Schwefelkohlenstoff	0·00000132	(0·000000154)	1·00	2·58	—
Ligroin (Hexan)	0·00000198	0·000000190	1·50	(1·88)	2500
Chloroform	0·00000480	0·00000054	3·64	5·00	2972
Benzol	0·0000068	0·00000080	5·15	5·29	3060
Nitrobenzol	0·000415	0·0000644	315	36	3548
Äther	0·00064	0·000074	485	4·35	3080
Aceton	0·0343	0·00324	25980	25	3199
Alkohol	(1·3)	0·143	1000000	26·1	—

Wie man sieht, erfolgt der Zerfall in Alkohol eine Million mal so schnell als in Schwefelkohlenstoff (in wässerigem Alkohol sogar noch etwas schneller [siehe S. 349]), während die Geschwindig-

keit der empfindlichsten unter den bisher bekannten Reaktionen, die Ammoniumsalzbildung[1]) und die isomeren Umlagerungen[2]) der Triazolderivate durch das Lösungsmittel nur im Verhältnis 1 : 10000 variiert wird. Lässt man Wasser als anorganisches Lösungsmittel ausser Betracht, so wird das Verhältnis für die zuletzt erwähnte Reaktion noch wesentlich kleiner.

Dass Effekte von solcher Grössenordnung wie im vorliegenden Fall überhaupt möglich sind, ist wohl auch von prinzipieller Bedeutung. Abgesehen davon, dass in dieses Intervall von sechs Zehnerpotenzen sowohl jene Geschwindigkeiten fallen, bei denen der Chemiker zu sagen pflegt, eine Reaktion fände „nicht" statt, wie jene, bei denen er von raschem Verlauf spricht, ergibt sich auch, dass die in letzter Zeit erwogenen Versuche zur Erklärung des Einflusses des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit zum mindesten im vorliegenden Falle versagen müssen[3]).

Doch soll dieser Punkt erst in einer folgenden Abhandlung im Zusammenhang mit weiterem experimentellem Material erörtert werden. Hier sei nur noch darauf hingewiesen, dass auch im vorliegenden Falle keine Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels besteht. Das geht schon aus den hier angeführten quantitativen Messungen mit Sicherheit hervor, es wird aber noch bestätigt durch qualitative Versuche, über die wir an anderer Stelle berichtet haben[4]). Diese zeigen nämlich, dass der Zerfall der Xanthogensäure in Nitromethan nur etwa eben so schnell erfolgt wie in Äther, in Amylalkohol dagegen nur wenig langsamer als in Äthylalkohol! Es scheint also hier, ähnlich wie bei dem Zerfall des Triäthylsulfinbromids[5]), von entscheidendem Einfluss zu sein, ob die Formel des Lösungsmittels eine Hydroxylgruppe enthält oder nicht,

---

[1]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 633 (1908).

[2]) O. Dimroth, Lieb. Ann. **335**, 1 (1904).

[3]) Um einwandfrei feststellen zu können, dass hier keine Beziehung zwischen der Löslichkeit des reagierenden Stoffs und der Reaktionsgeschwindigkeit besteht [vgl. van 't Hoff, Vorlesungen **1**, 220 (1901); O. Dimroth, Lieb. Ann. **377**, 127 (1910); S. Bugarszky, Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 705 (1910)], haben wir nach einer höhern Xanthogensäure gesucht, in der Hoffnung, eine solche zu finden, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Unter den einfachen Homologen der Äthylxanthogensäure waren so hohe Schmelzpunkte nicht zu erwarten, denn diese selbst schmilzt, wie wir festgestellt haben, bei etwa — 53°. Die komplizierten Derivate anderseits (z. B. Menthylxanthogensäure) zeigen einen verwickelten Zerfall (es entsteht Schwefelwasserstoff), der sie zur Untersuchung ungeeignet macht.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2418 (1912).

[5]) H. v. Halban, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 129 (1909).

nur mit dem Unterschied, dass die Wirkung hier die entgegengesetzte ist wie dort. Doch darf nicht verschwiegen werden, dass auch in dieser Beziehung keine lückenlose Regelmässigkeit vorliegt, denn qualitative Versuche[1]) haben ergeben, dass die Zerfallsgeschwindigkeit der Xanthogensäure in Eisessig nur etwa von der Grössenordnung derjenigen in Nitrobenzol, also jedenfalls um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als die in den Alkoholen ist.

Wirkungen von Zusätzen (Katalysatoren). Die ungewöhnliche Empfindlichkeit der Zerfallsgeschwindigkeit der Xanthogensäure gegen Verunreinigungen des Lösungsmittels geht schon aus dem autokatalytischen Verlauf des Zerfalls und der Schwierigkeit hervor, zu reproduzierbaren Resultaten zu gelangen (vgl. S. 328), und kann auch bei einer Reaktion deren Geschwindigkeit in so ausserordentlichem Masse vom Lösungsmittel abhängt, nicht überraschen. Es wird sich in solchen Fällen fast immer um Beschleunigungen und nur selten um Verzögerungen durch Verunreinigungen handeln. Denn wenn die Mischungsregel auch nur ganz angenähert gilt, kann zwar ein geringer Zusatz eines „schnellen" Lösungsmittels zu einem langsamen die Geschwindigkeit relativ stark beeinflussen, aber nicht umgekehrt. In Fällen ausgesprochener Verzögerungen wird man wohl immer an komplizierte Vorgänge denken müssen.

Unabhängig von der Frage, ob man die Wirkung reiner Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit als Katalyse bezeichnen soll, wird man diesen Ausdruck zunächst unbedenklich anwenden, wenn, wie im vorliegenden Falle, ganz verdünnte Lösungen eines Lösungsmittels in einem andern die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich beeinflussen. Denn es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die beschleunigende Wirkung derartiger Zusätze nicht von einer entsprechenden Gleichgewichtsverschiebung begleitet ist.

Es wurde zunächst der Einfluss von Alkohol in Benzol genauer untersucht.

Wie aus den Tabellen 38, 39 hervorgeht, ist die Zerfallsgeschwindigkeit in 0·01-norm. Alkohol etwa viermal, in 0·02-norm. Alkohol etwa neunmal so gross als in reinem Benzol. Um sich einen anschaulichen Begriff von diesem Einfluss zu machen, bedenke man, dass erstere Lösung etwa 0·04 % Alkohol enthält, und dass augenscheinlich die Hälfte dieses Gehalts noch einen deutlichen Effekt geben würde! Und zweifellos wäre der Effekt in Schwefelkohlenstoff und Ligroin noch grösser. Das geht schon aus der Unmöglichkeit hervor, in diesen Lösungsmitteln gangfreie Konstanten zu erhalten (vgl. Tabelle 23).

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2418 (1912).

Tabelle 37.

Benzol-Alkohol 0·01-norm.

Xanthogensäure 0·01-norm.

Je 20 ccm. 25°.

t	ccm	*k*
0′	17·05	—
2493	14·80	0·000025
5533	12·57	0·000024
9848	8·86	0·000029
13978	6·60	0·000029
18298	4·80	0·000030
	Mittel	0·0000274

Tabelle 39.

Benzol-Alkohol 0·02-norm.

Xanthogensäure 0·01-norm.

Je 20 ccm. 80°.

t	ccm	*k*
0′	12·30	—
30	10·70	0·00202
60	9·30	0·00202
90	8·00	0·00207
134	6·30	0·00212
183	5·30	0·00200
	Mittel	0·00205

Tabelle 38.

Benzol-Alkohol 0·02-norm.

Xanthogensäure 0·01-norm.

Je 20 ccm. 25°.

t	ccm	*k*
0′	13·80	—
1021	12·25	0·000051
2464	10·00	0·000057
3952	7·80	0·000063
8572	2·85	(0·000081)
	Mittel	0·000058

Tabelle 39a.

Benzol-Alkohol 0·02-norm.

Xanthogensäure 0·01-norm.

Je 20 ccm. 25°.

t	ccm	*k*
0′	13·80	—
1022′	12·25	0·000051
2464	10·00	0·000057
3952	7·80	0·000063
8572	2·85	(0·000081)
	Mittel	0·000058

Auf die vollständige Untersuchung von Lösungsmittelgemischen sollte in dieser Arbeit noch nicht eingegangen werden. Doch war es mit Hinblick auf die Verfolgung des autokatalytischen Zerfalls in konzentrierten Xanthogensäurelösungen (siehe unten) notwendig, die Beziehung zwischen Alkoholkonzentration und Geschwindigkeit noch etwas

Tabelle 40.

Benzol-Alkohol 2-norm.

(44·5 g Benzol + 7·49 g Alkohol.)

Xanthogensäure 0·1-norm.

Je 3 ccm. 4·7°.

t	ccm	*k*
0′	9·50	—
8	6·75	0·0185
18	4·40	0·0185
0	10·65	—
7	8·60	0·0180
	Mittel	0·0183

Tabelle 41.

Benzol-Alkohol 1-norm.

(85·95 g Benzol + 4·3 g Alkohol.)

Xanthogensäure 0·1-norm.

Je 5 ccm. 4·7°.

t	ccm	*k*
0′	15·55	—
11·5	12·75	0·0075
23·5	10·50	0·0073
38	8·30	0·0072
57	6·60	0·0072
67·5	5·03	0·0073
82	3·90	0·0073
	Mittel	0·0073

weiter zu untersuchen. Wie aus den Tabellen 45 und 46 hervorgeht, ist die Zerfallsgeschwindigkeit der Alkoholkonzentration nicht proportional, sondern wächst schneller.

Tabelle 42.

Benzol-Alkohol 0·7-norm.

(85·57 g Benzol + 3·21 g Alkohol.)

Xanthogensäure 0·1-norm.
Je 5 ccm. 4·7°.

t	ccm	k
(0')	(19·55)	—
17	16·55	(0·0043)
50	10·25	0·0056
63·5	8·75	0·0053
0	10·40	—
11	9·13	0·0051
22	8·05	0·0051
34	6·90	0·0052
	Mittel	0·0053

Tabelle 43.

Benzol-Alkohol 0·1-norm.

(69·57 g Benzol + 0·53 g Alkohol.)

Xanthogensäure 0·1-norm.
Je 5 ccm. 4·7°.

t	ccm	k
0'	12·20	—
295	10·02	0·00029
627	8·00	0·00029
0	12·24	—
294	10·00	0·00030
634	7·90	0·00030
	Mittel	0·000295

Tabelle 44.

Benzol-Alkohol 0·5-norm.

25°.

t	ccm	k
0'	20·75	—
20·5	9·05	0·0025

Tabelle 45.

Mischungsreihe Benzol-Alkohol.

25°.

Alkoholkonzentration	k
—	0·0000068
0·01-norm.	0·0000274
0·02 „	0·000058
0·174 „	0·000294
0·5 „	0·0251
1 „	0·0423

Tabelle 46.

Mischungsreihe Benzol-Alkohol.

4·7°.

Alkoholkonzentration	k
—	0·00000123
0·01-norm.	0·0000065
0·02 „	0·0000110
0·1 „	0·000295
0·174 „	0·00084
0·7 „	0·0053
1 „	0·0073
2 „	0·0183

Ferner wurden noch einige andere Stoffe auf ihre Wirkung untersucht. Es dürfte genügen, hier nur die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten anzugeben (Tabelle 47)[1]).

Tabelle 47.

Benzol mit Zusätzen. 25°.

Zusatz	Konzentration	k
—	—	0·0000068
Methylalkohol	0·2 - norm.	0·0028
Äthylalkohol	0·174 „	0·0030
Propylalkohol	0·174 „	0·0023

[1]) Näheres vgl. Dissertation.

Tabelle 47 (Fortsetzung).

Zusatz	Konzentration	k
Eisessig	0·2 - norm.	0·00021
Aceton	0·2 „	0·000075
Tribromphenol	0·2 „	0·000015
Triphenylcarbinol	0·2 „	0·000031

Wie man aus dieser Zusammenstellung sieht, beschleunigen alle zugesetzten Stoffe mehr oder weniger stark den Zerfall. Auffallend ist der geringe Unterschied in der Wirkung der einzelnen aliphatischen Alkohole und die geringe Wirkung der Essigsäure [vgl. S. 348][1]).

Auch in Chloroform haben wir den Alkoholeinfluss festgestellt; er ist von derselben Grössenordnung wie in Benzol (Tabellen 48, 49) ferner wurde ein Versuch mit ungereinigtem Chloroform des Handels angestellt (Tabelle 50). Der Zerfall erfolgt hier 750 mal so schnell als in reinem Chloroform!

Tabelle 48.

Chloroform-Äthylalkohol 0·2-norm.

Xanthogensäure 0·02-norm.

Je 10 ccm. 55°.

t	ccm	k
0'	6·60	—
10	4·56	0·0166
20	3·10	0·0162
30	3·10	0·0166
42	1·28	0·0165
54	0·82	0·0166
	Mittel	0·0165

Tabelle 49.

Chloroform-Äthylalkohol 0·2-norm.

Xanthogensäure 0·02-norm.

Je 10 ccm. 25°.

t	ccm	k
0'	11·57	—
41	9·39	0·00224
74	7·92	0·00225
92	7·20	0·00226
120	6·25	0·00230
150	5·33	0·00227
	Mittel	0·00226

Tabelle 50.

Chloroform ungereinigt.

Xanthogensäure 0·05-norm.

Je 10 ccm. 25°.

t	ccm	k
0'	12·30	—
24·5	10·00	0·00367
51·5	8·10	0·00354
71·5	6·70	0·00366
92·0	5·70	0·00359
104·5	4·72	0·00359
147·0	3·60	0·00361
	Mittel	0·00361

[1]) Durch ein Versehen ist die Konzentration der Zusätze nicht überall dieselbe. Der Unterschied ist aber nicht so gross, dass das Ergebnis wesentlich entstellt wird.

Auch in Äther wurden Versuche angestellt. Dieses Lösungsmittel ist das einzige, in welchem einerseits die Reaktion nicht sehr schnell erfolgt, anderseits Wasser sich genügend löst um eine quantitative Feststellung seines Effekts zu ermöglichen. Aus den Tabellen 27, 51—54 geht hervor, dass der Zerfall in 0·02-norm. Wasserlösung etwa

Tabelle 51.

Äther-Wasser 0·1-norm.

Je 20 ccm. 0°.

t	ccm	*k*
0′	14·50	—
33	11·00	0·0036
56	7·70	0·0042
88	6·55	0·0039
169	3·52	0·0037
	Mittel	0·0038

Tabelle 52.

Äther-Wasser 0·05-norm.

Je 20 ccm. 0°.

t	ccm	*k*
0′	12·55	—
73·5	9·30	0·0018
195·5	6·20	0·0016
259	4·75	0·0016
344·5	2·80	0·0018
497	1·05	0·0016
	Mittel	0·0017

Tabelle 53.

Äther-Wasser 0·02-norm.

Je 20 ccm. 0°.

t	ccm	*k*
0	16·80	—
121	13·90	0·00068
253	11·00	0·00079
441	8·04	0·00073
	Mittel	0·00073

Tabelle 54.

Wiederholung.

Je 20 ccm. 0°.

t	ccm	*k*
0′	16·78	—
253	12·10	0·00076
441	8·10	0·00073
	Mittel	0·00075

zehnmal so schnell erfolgt als in trockenem Äther. Der Einfluss von Feuchtigkeit ist also selbst in diesem relativ schnellen Lösungsmittel sehr beträchtlich (man kann aus den obigen Daten schliessen, dass 0·01 % Wasser die Geschwindigkeit noch merklich erhöht!). Die Beschleunigung ist der Wasserkonzentration ungefähr proportional.

Äthyl- und Methylalkohol (Tabellen 55, 56) haben einen viel ge-

Tabelle 55.

Äther-Methylalkohol 0·1-norm.

Je 20 ccm. 0°.

t	ccm	*k*
0′	14·08	—
128	12·47	0·00050
247	9·75	0·00065
318	8·75	0·00065
538	6·30	0·00065
	Mittel	0·00061

Tabelle 56.

Äther-Äthylalkohol 0·1-norm.

Je 20 ccm. 0°.

t	ccm	*k*
0′	15·19	—
96	13·70	0·00047
188	12·35	0·00048
290	11·40	0·00043
382·5	10·40	0·00043
600	7·60	0·00050
	Mittel	0·00046

ringern Einfluss. Um nun zu sehen, wie sich andere Hydroxylderivate verhalten, haben wir auch den Einfluss von Essigsäure (wasserfrei) und Schwefelsäure (100 %) untersucht (Tabellen 57, 58).

Tabelle 57.

Äther-Schwefelsäure 0·1-norm.

Je 5 ccm. 0°.

t	ccm	*k*
0′	17·05	—
20	12·85	0·0061
40	9·70	0·0061
63	7·45	0·0057
94	5·15	0·0056
124	2·50	0·0058
	Mittel	0·0058

Tabelle 58.

Äther-Essigsäure 0·1-norm.

Je 10 ccm. 25°.

t	ccm	*k*
0′	17·00	—
43	15·00	0·0014
95·5	12·30	0·0015
120·5	9·75	0·0018
195	8·30	0·0016
	Mittel	0·0016
	auf 0° umger.	0·00018

Tabelle 59.

Äther-Chlorwasserstoff 0·1-norm.

Je 10 ccm. 25°.

t	ccm	*k*
0′	21·40	—
138·5	14·30	0·0013
217	10·80	0·0014
	Mittel	0·00135
	auf 0° umger.	0·000153

Tabelle 60.

Äther-Chlorwasserstoff 0·2-norm.

Je 10 ccm. 25°.

t	ccm	*k*
0′	30·15	—
34·3	25·20	0·0023
64·00	21·30	0·0023
94·00	17·90	0·0024
	Mittel	0·0023
	auf 0° umger.	0·00026

Der Effekt der Schwefelsäure ist so viel stärker als jener der Essigsäure, dass man an einen Zusammenhang mit der Stärke der Säure denken sollte. Wir haben deshalb Versuche mit Chlorwasserstoff angestellt (Tabellen 59, 60). Merkwürdigerweise ist der Einfluss des Chlorwasserstoffs nur von der Grössenordnung desjenigen der Essigsäure.

Diese Effekte erinnern an die von Tubandt[1]) bei der Menthoninvertierung beobachteten, vielleicht auch an die in letzter Zeit nachgewiesenen Wirkungen der nichtdissociierten Anteile von Säuren[2]). Da Äther durch die Möglichkeit der Bildung von Oxoniumsalzen eine Sonderstellung einnimmt[1]), scheint es wünschenswert, die Untersuchung gelegentlich noch auf andere Lösungsmittel auszudehnen.

Schliesslich haben wir noch den Einfluss von Wasser in Alkohol festgestellt. Merkwürdigerweise ist dieser Einfluss sehr klein (Tabelle 16)

[1]) Lieb. Ann. **354**, 259 (1907).

[2]) H. C. Snethlage, Z. f. Elektroch. **18**, 539 (1912); H. Goldschmidt, Z. f. Elektroch. **17**, 684 (1911); H. C. Biddle, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2833 (1912); P. Rabe, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1447 (1912).

Tabelle 61.

Alkohol-Wassergemische.

Xanthogensäure 0·1-norm. 0°.

5% Wasser. Je 10 ccm.		15% Wasser. Je 10 ccm.		25% Wasser. Je 10 ccm.	
t	ccm	*t*	ccm	*t*	ccm
0′	25·7	0′	25·7	0′	25·7
1	18·3	1·5	14·5	1·5	15·1
$k = 0{\cdot}147$		$k = 0{\cdot}162$		$k = 0{\cdot}166$	

Man darf aber daraus noch nicht schliessen, dass die Zerfallsgeschwindigkeit der Xanthogensäure in reinem Wasser nicht viel grösser ist als in Alkohol. Wie vorsichtig man mit solchen Schlüssen sein muss, zeigen die oben angeführten Versuche in ätherischen und benzolischen Lösungen von Essigsäure und Alkohol und in reiner Essigsäure[1]).

Autokatalyse.

Es schien uns von Interesse, die autokatalytische Steigerung der Zerfallsgeschwindigkeit, die sich zunächst als Störung geltend gemacht hatte, nun quantitativ zu verfolgen.

Die Zahl der bisher untersuchten autokatalytischen Reaktionen ist sehr gering. Es sei auf die Arbeiten von Henry[2]), Collan[3]), Schilow[4]), Meinecke[5]) verwiesen. In allen diesen Fällen handelt es sich um Ionenkatalysen in wässeriger Lösung.

Der vorliegende Fall unterscheidet sich von diesen dadurch, dass die Reaktion in typisch organischen Lösungsmitteln verläuft, und als Katalysator ein Nichtelektrolyt auftritt. Allerdings bleibt die beschleunigende Wirkung des Alkohols in den langsamen Lösungsmitteln noch weit hinter derjenigen der typischen Katalysatoren in wässerigen Lösungen zurück, und um einen ausgesprochen katalytischen Verlauf der Reaktion zu erzielen, musste man daher in etwas konzentrierterer Lösung arbeiten.

Die Autokatalyse wird ceteris paribus um so ausgesprochener sein, je langsamer der Zerfall in dem betreffenden Lösungsmittel an sich verläuft, und von diesem Standpunkt aus wäre wohl Schwefelkohlenstoff das günstigste Lösungsmittel gewesen. Aber ein Umstand, welcher, wie

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2418 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 96 (1892).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 130 (1892).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 641 (1903); **46**, 777 (1903).
[5]) Dissertation, Leipzig 1908.

aus dem Folgenden hervorgeht, auch bei dem von uns verwendeten Benzol Schwierigkeiten machte, hätte doch die volle Ausnutzung der Langsamkeit der unbeschleunigten Reaktion vereitelt.

Die Versuche wurden zunächst in der Weise ausgeführt, dass einer 1-norm. Lösung von Xanthogensäure in Benzol bei 25° von Zeit zu Zeit Proben entnommen wurden. Dabei kam es augenscheinlich darauf an, das Stadium, in welchem die Autokatalyse merklich einsetzt, zu fassen, denn von diesem Stadium an läuft die Reaktion in verhältnismässig sehr kurzer Zeit ab. Es ergab sich aber, dass sich die „Inkubationszeit" nicht reproduzieren lässt. So wurde einmal von morgens bis abends keine Titeränderung beobachtet. Es wurde darauf die Lösung über Nacht bei 5° aufgehoben, aber am andern Morgen war die Säure vollständig zerfallen. Bei einem andern Versuche dagegen ergab die nach drei Stunden entnommene erste Probe vollständigen Zerfall.

Die Ursache dieser Erscheinung liegt offenbar darin, dass die verwendete Xanthogensäure nicht vollkommen frei von Alkohol ist. Aus der Reproduzierbarkeit der in sehr verdünnter Lösung beobachteten Geschwindigkeitskonstanten (S. 332) geht nur hervor, dass der Alkoholgehalt der verwendeten Xanthogensäure in einer 0·01-norm. Lösung der letztern keine Rolle mehr spielt. In der hundertmal so starken Lösung aber, die wir zur Verfolgung der Autokatalyse verwenden, kann sich selbst ein sehr geringer Alkoholgehalt der Säure bemerkbar machen. Man kann sich leicht durch Rechnung davon überzeugen.

Nimmt man zum Zwecke einer Überschlagsrechnung an, dass die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante bei kleiner Alkoholkonzentration dieser in erster Annäherung proportional ist, so kann man die bereits von Ostwald[1]) aufgestellte Gleichung:

$$\frac{1}{k_1 + k_2 A} \log \frac{k_2 x + k_1}{k_2 (A - x)} = t + \text{konst.}$$

anwenden[2]). Man erhält dann aus den oben mitgeteilten Messungen $k_1 = 0{\cdot}0000068$, $k_2 = 0{\cdot}0027$. Fragt man dann, nach welcher Zeit in einer 1-norm. Lösung 10 % Zerfall eingetreten ist, dann ergibt sich, wenn diese Lösung zu Beginn resp. 0·001-, 0·002-, 0·005-norm. an Alkohol war, 560′, 390′, 280′. Die Unterschiede sind zweifellos in Wirklichkeit noch grösser, weil die Annahme der linearen Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration nicht zutrifft, aber man sieht immerhin, dass Reproduzier-

[1]) Lehrb. d. allg. Chemie II². 265.

[2]) Wenn x die Konzentration des bei der Reaktion entstehenden Katalysators bedeutet, und die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von jener durch die Gleichung $k = k_1 + k_2 x$ gegeben ist.

barkeit der Inkubationszeit gar nicht verlangt werden kann. Denn die oben angenommenen anfänglichen Alkoholkonzentrationen entsprechen einem Alkoholgehalt der verwendeten Xanthogensäure von 0·04, 0·08, 0·2 %.

Um nun der Gefahr, den richtigen Augenblick für den Beginn der Messungen zu versäumen, zu entgehen, haben wir deshalb die Lösung von vornherein 0·01-norm. an Alkohol gemacht und dadurch die Inkubationszeit abgekürzt.

Da die Messungen über ein sehr grosses Konzentrationsintervall führen, mussten während des Versuchs sowohl die Pipette als die Jodlösung gewechselt werden. In Tabelle 62 bedeutet G die „Geschwindigkeit", d. h. das Produkt aus k und der mittleren Konzentration für das betreffende Zeitintervall[1]).

Tabelle 62.

Autokatalyse.

Je 2 ccm.

t	ccm 0·0514-norm. Jod	k	G
0′	36·80	—	—
89	35·85	0·00013	0·000122
120	35·35	0·00019	0·000174
140	33·40	0·00045	0·00041
160	32·05	0·00120	0·00102
175	29·20	0·00280	0·00222
186	24·90	0·0062	0·00414
196	18·20	0·0136	0·00750
206	10·60		
	0·01850 - norm. Jod		
212·5	17·50 = 6·26 ccm	0·024	0·00749
222	7·70 = 2·79	0·035	0·00404
226	5·25 = 1·90	0·037	0·00221
229 (5 ccm)	9·90 = 1·43	0·042	0·00181
233 „	6·65 = 0·96	0·043	0·00097

Die auf Grund dieser Daten konstruierten Kurven (Fig. 2, 3) zeigen den bereits von Ostwald diskutierten typischen Verlauf: Die Geschwindigkeitszeitkurve (Fig. 2) weist ein Maximum, die Konzentrationszeitkurve (Fig. 3) den entsprechenden Wendepunkt auf.

Ist die Funktion für die Beziehung zwischen Katalysatorkonzentration und Geschwindigkeit bekannt, so lässt sich die Lage des Maxi-

[1]) Von der wahren Geschwindigkeit unterscheidet sich G noch um den Faktor 0·4343.

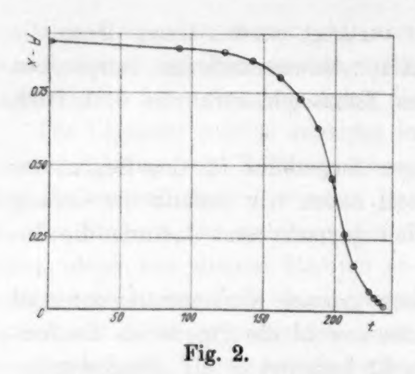


Fig. 2.

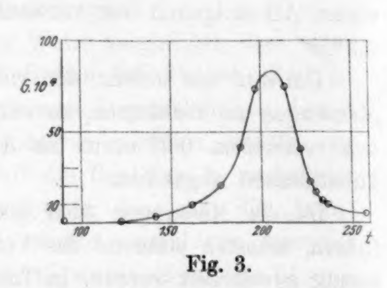


Fig. 3.

mums berechnen[1]). Im vorliegenden Fall ist das nicht möglich, da sich der Zusammenhang zwischen Alkoholkonzentration und Zerfallsgeschwindigkeit nicht durch eine einfache Gleichung wiedergeben lässt. Wir haben uns deshalb auf graphischem Wege davon überzeugt, dass sich der Verlauf des Zerfalls tatsächlich quantitativ auf die Beschleunigung durch den entstehenden Alkohol zurückführen lässt (vgl. übrigens auch o. S. 332).

Fig. 4.

Zu diesem Zwecke haben wir eine Kurve (III) konstruiert, bei welcher als Ordinaten die Logarithmen der (mit 10^6 multiplizierten) Geschwindigkeit, als Abszissen die entsprechenden Werte von x, dem zerfallenen Anteil, aufgetragen sind (Fig. 4).

Diese Kurve lässt sich einerseits aus den in Tabelle 62 wiedergegebenen Daten konstruieren, anderseits kann man sie auch aus den Versuchen gewinnen, welche über die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Alkoholkonzentration angestellt wurden. Zu diesem Zwecke wurde eine Kurve (I) konstruiert, welche $\log 10^2 (A - x)$ als Funktion von $A - x$, und eine Kurve (II), die $\log 10^6 k$ als Funktion der Alkoholkonzentration darstellt. Addition der Ordinaten der Kurven I und II ergibt dann diejenigen der Kurve III. In letzterer sind die direkt ermittelten Punkte durch Kreise, die aus den Kurven I und II gewonnenen

[1]) W. Ostwald, loc. cit.; N. Schilow, loc. cit.

durch Kreuze bezeichnet[1]). Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend. Die Abweichungen in den Logarithmen entsprechen solchen von 10 bis 25% in den Geschwindigkeitskonstanten. Eine grössere Genauigkeit kann man nicht erwarten, da die Geschwindigkeitskonstanten in dem autokatalytischen Versuch von Titration zu Titration berechnet, und die Geschwindigkeiten sehr gross sind.

Luther und Meinecke[2]) haben gezeigt, dass sich autokatalytische Reaktionen zur Verfolgung der räumlichen Fortpflanzung chemischer Vorgänge eignen, und auf die Möglichkeit einer physiologischen Bedeutung derartiger Reaktionen hingewiesen. Der vorliegende Fall wäre in dieser Hinsicht vielleicht besonders interessant, weil es sich hier um eine rein organische Reaktion handelt.

Temperaturabhängigkeit.

Wie der eine von uns gefunden hat[3]), pflegen sich monomolekulare Reaktionen durch besonders grosse Temperaturabhängigkeit auszuzeichnen. Seit der zitierten Mitteilung sind noch einige derartige Reaktionen untersucht worden, und die meisten davon gehorchen der erwähnten Regel. Es seien hier diese Reaktionen mit ihren Temperaturabhängigkeiten angeführt. Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die durch die Arrheniussche Gleichung definierte Grösse A (berechnet mit Briggschen Logarithmen).

Ameisensäurezerfall[4]) (ca. 5000), Persulfatzerfall[5]) (6400), Umlagerung des ε-*Cl*-Amylamins in Piperidinchlorhydrat[6]) (4500), intramolekulare Umlagerung der Bromamide[7]) (6300), Oximumlagerung[8]) (ca. 5000 bis 6000). Dagegen scheint die Temperaturabhängigkeit der Umlagerung des Acetessigesters[9]) klein zu sein.

Anderseits aber lässt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit erwarten,

[1]) Die Punkte, welche aus den tatsächlich gefundenen — nicht interpolierten — Werten der Kurve II konstruiert wurden, sind als Kreise mit Kreuz bezeichnet.

[2]) F. Meinecke, Dissertation (Leipzig 1908).

[3]) H. v. Halban, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 129 (1909). Habil. Schr. Würzburg, 1909. Vgl. auch M. Trautz, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 496 (1909).

[4]) J. Meyer, Z. f. Elektroch. **15**, 506 (1909).

[5]) Green und Masson, Journ. Chem. Soc. **97**, 2083 (1910).

[6]) H. Freundlich und A. Krestovnikoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 79 (1911). Vgl. aber H. Freundlich und M. B. Richards, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 681 (1912).

[7]) Van Dam und Aberson, Rec. Trav. Chim. **19**, 335 (1900).

[8]) T. S. Patterson und A. Mc Millan, Journ. Chem. Soc. **93**, 1041 (1908). Vgl. dagegen H. Ley, Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 376 (1895).

[9]) K. H. Meyer, Lieb. Ann. **380**, 220 (1911).

dass die Geschwindigkeit exothermer Reaktionen relativ wenig von der Temperatur abhängt[1]).

Da nun der Zerfall der Xanthogensäure eine exotherme Reaktion ist (Messungen der Wärmetönung sind beabsichtigt), schien die Temperaturabhängigkeit seiner Geschwindigkeit von besonderem Interesse.

Aus den oben mitgeteilten, bei verschiedenen Temperaturen angestellten Messungen der Zerfallsgeschwindigkeit ergeben sich die in der Tabelle 36 zusammengestellten Werte der Temperaturabhängigkeit.

Wie man sieht, variiert die Temperaturabhängigkeit nicht sehr stark mit dem Lösungsmittel. Sie ist viel kleiner als diejenige der meisten bisher untersuchten monomolekularen Reaktionen.

Aus den bei je zwei Temperaturen vorgenommenen Messungen kann man aber natürlich nicht mit Sicherheit auf die Form der Temperaturabhängigkeit schliessen, wenn auch die bisherigen Erfahrungen zeigen, dass die Arrheniussche Formel innerhalb der Intervalle, welche bei Reaktionen in Lösungen vorkommen, fast immer den Tatsachen genügt[2]). Es schien uns deshalb notwendig, wenigstens für ein Lösungsmittel die Form der Abhängigkeit einwandfrei festzustellen.

Um dem Arbeiten mit sehr verdünnten Lösungen und den dadurch verursachten Ungenauigkeiten, wie auch dem grossen Verbrauch an Lösungsmittel zu entgehen, verwendeten wir wieder eine Lösung von Alkohol in Benzol (0·174-norm.). Eigentlich hätte diese Lösung für jede Temperatur besonders hergestellt werden müssen, da die thermische Ausdehnung, bzw. Kontraktion, der Lösung Änderungen in der Alkoholkonzentration hervorruft, welche, zum Mindesten bei den äussersten Temperaturen, die Versuchsfehler bereits übersteigen. Doch haben wir davon abgesehen, weil dann etwaige Fehler bei der Herstellung der Lösungen Täuschungen über die Temperaturabhängigkeit hervorgerufen hätten. Es schien uns sicherer, zunächst alle Versuche mit derselben benzolischen Alkohollösung auszuführen und dann Korrekturen anzubringen. Zu diesem Zwecke wurde die Konzentrationsänderung mittels des bekannten Ausdehnungskoeffizienten des Benzols berechnet und die dieser Konzentrationsänderung entsprechende Geschwindigkeitsänderung aus den oben mitgeteilten Versuchen über den Einfluss der Alkoholkonzentration auf die Geschwindigkeit durch Interpolation ermittelt. Zwar ist, wie aus dem Folgenden hervorgeht, der Einfluss der Alkoholkonzentration auf die Geschwindigkeit etwas abhängig von der Temperatur, doch liegen die dadurch verursachten Fehler der Korrekturen

[1]) H. v. Halban, loc. cit.; M. Trautz, loc. cit.

[2]) Vgl. H. v. Halban, loc. cit.

innerhalb der Versuchsfehler. Die Versuche[1]) sind in den Tabellen 63—70 wiedergegeben und die Resultate in Tabelle 71 zusammengestellt. Die Übereinstimmung zwischen den (korrigierten) gefundenen und den in der letzten Spalte angeführten „berechneten" Werten der Geschwindigkeitskonstanten ist durchaus befriedigend. Die „berechneten" Werte sind mittels des Mittelwertes der aus den einzelnen Intervallen sich ergebenden Werte von A aus der bei 25° gefundenen Geschwindigkeitskonstante berechnet. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion wird also durch die Arrheniussche Formel innerhalb der Versuchsfehler wiedergegeben. Auch diese Tatsache ist mit Hinblick auf die exotherme Natur der Reaktion von Bedeutung[2]).

Tabelle 63.

Benzol-Alkohol 0·174-norm.

Xanthogensäure 0·02-norm.

Je 10 ccm. 65°.

t	ccm	*k*
0′	14·65	—
2	13·10	0·024
5	11·50	0·021
8	10·70	0·018
12	8·35	0·021
17	6·85	0·019
24	4·20	0·023
	Mittel	0·0210

Tabelle 64.

Benzol-Alkohol 0·174-norm.

Xanthogensäure 0·02-norm.

Wiederholung.

Je 10 ccm. 65°.

t	ccm	*k*
0′	14·40	—
6	11·20	0·0182
14	7·85	0·0188
27	4·55	0·0185
	Mittel	0·0185

Tabelle 65.

Benzol-Alkohol 0·174-norm.

Xanthogensäure 0·02-norm.

Je 10 ccm. 55°.

t	ccm	*k*
0′	12·45	—
4	12·80	0·0132
8	11·55	0·0121
13	9·90	0·0125
24	7·40	0·0121
34	5·50	0·0123
	Mittel	0·0124

Tabelle 66.

Benzol-Alkohol 0·174-norm.

Xanthogensäure 0·02-norm.

Je 10 ccm. 45°.

t	ccm	*k*
0′	14·89	—
7·5	12·90	0·0083
15·5	11·30	0·0078
24·5	9·50	0·0080
33·5	8·00	0·0081
43·5	6·82	0·0078
55·5	5·25	0·0082
	Mittel	0·0080

[1]) Bei Wiederholungsversuchen wurde nicht nur die Xanthogensäure, sondern auch die Alkohollösung neu hergestellt. Hier sind von den Wiederholungsversuchen nur die Mittelwerte angegeben, die Einzelheiten finden sich in der Dissertation.

[2]) Vgl. H. v. Halban, loc. cit.

Tabelle 67.

Benzol-Alkohol 0·174-norm.

Xanthogensäure 0·02-norm.

Je 10 ccm. 35°.

t	ccm	k
0′	16·10	—
13	14·15	0·00507
25·5	12·45	0·00438
70·5	7·40	0·00479
91·5	5·85	0·00481
131·5	4·75	0·00404
	Mittel	0·00462
	Wiederholung, Mittel	0·00498

Tabelle 68.

Benzol-Alkohol 0·174-norm.

Xanthogensäure 0·02-norm.

Wiederholung.

Je 10 ccm. 25°.

t	ccm	k
0′	17·75	—
18	15·70	0·00296
37	14·15	0·00266
57	12·45	0·00285
76·5	10·60	0·00296
96·5	9·40	0·00296
120·5	8·10	0·00284
156·5	6·30	0·00296
209·5	4·20	0·00299
	Mittel	0·00288
	(Vgl. Tabelle 15) Mittel	0·00298
	Wiederholung, Mittel	0·00288

Tabelle 69.

Benzol-Alkohol 0·174-norm.

Xanthogensäure 0·02-norm.

Je 10 ccm. 15°.

t	ccm	k
0′	17·12	—
30	15·35	0·00156
60	13·77	0·00156
90	12·40	0·00155
120	11·10	0·00156
150	10·00	0·00155
193	8·52	0·00156
	Mittel	0·00156
	Wiederholung, Mittel	0·00177

Tabelle 70.

Benzol-Alkohol 0·174-norm.

Xanthogensäure 0·02-norm.

Je 10 ccm. 4·7°.

t	ccm	k
0′	19·25	—
66·5	16·48	0·00082
187	13·50	0·00082
268	11·20	0·00092
417	9·60	0·00085
	Mittel	0·00084
	Wiederholung, Mittel	0·00086
		0·00080

Tabelle 71.

Benzol-Alkohol 0·174-norm.

	Korr. Konz.	k gef.	k korr.	A gef.	k ber.
65°	0·164	0·0197	0·0213	—	0·0218
55	0·166	0·0124	0·0133	2260	0·0138
45	0·169	0·0080	0·0084	2080	0·0085
35	0·171	0·00480	0·00494	2290	0·0051
25	0·174	0·00291	0·00291	2080	—
15	0·174	0·00165	0·00165	2100	0·00161
4·7	0·178	0·00084	0·00081	2470	0·00086
			Mittel	2210	

Sehr auffallend ist nun aber die Grösse der Temperaturabhängigkeit. Sie ist nämlich, wie ein Vergleich der Tabellen 36 und 71 zeigt, viel kleiner als in reinem Benzol. Dieser grosse Einfluss der relativ geringen Menge Alkohol auf die Temperaturabhängigkeit ist ganz unerwartet. Dass es sich um Versuchsfehler handelt, erscheint wohl ausgeschlossen, denn abgesehen davon, dass die Differenz dafür zu gross ist, haben wir für 0·02-norm. Alkohollösung in Benzol (Tabellen 39, 39a) den Wert 2960 erhalten, so dass die Temperaturabhängigkeit in reinem Benzol keinesfalls so klein sein kann, wie in der 0·174-norm. Alkohollösung. Die Temperaturabhängigkeit für letztere ist aber durch die grosse Zahl der Versuche ausser allen Zweifel gestellt. Um über diesen merkwürdigen Einfluss des Alkohols auf die Temperaturabhängigkeit weitern Aufschluss zu bekommen, haben wir die Zerfallsgeschwindigkeit in 1-norm. Alkohollösung, welche wir früher (Tabelle 41) bei 4·7° bestimmt hatten, nun auch bei 25° gemessen (Tabelle 72),

Tabelle 72.

Benzol-Alkohol 1-norm.

Je 5 ccm. 25°.

t	ccm	k
0	15·05	—
11	5·20	0·041
0	15·20	—
a 3	4·80	0·045
0	15·20	—
9	6·64	0·039
	Mittel	0·042

daraus ergibt sich für A der Wert 3060. Dieses Resultat war so unerwartet, dass man an einen Fehler bei der Herstellung der 1-norm. Alkohollösung denken musste. Es wurde deshalb mit einem Rest der Lösung die Messung bei 4·7° wiederholt. Die Wiederholung ergab für k den Wert 0·0077. Dieser Wert stimmt innerhalb der Versuchsfehler mit dem früher gefundenen (Tabelle 41) überein. Schliesslich wurde die Temperaturabhängigkeit in der 1-norm. Alkohollösung nochmals kontrolliert[1]), wobei sowohl die Mischung als das Xanthogenat neu hergestellt waren; es ergab sich $A = 2950$, also praktisch derselbe Wert wie das erstemal. Es scheint also hier tatsächlich ein ganz ausgesprochenes Minimum der Temperaturabhängigkeit vorzuliegen. Doch soll dieser Punkt weiter verfolgt werden.

[1]) Vgl. Dissertation.

Die Temperaturabhängigkeit in Chloroform wird durch Alkohol nicht wesentlich beeinflusst. Für reines Chloroform hatte sich $A = 2970$ ergeben und für 0·2-norm. Alkohol (Tabellen 49, 50) 2810.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Es erschien uns aus verschiedenen Gründen wünschenswert, das Molekulargewicht der Xanthogensäure in hydroxylfreien Lösungsmitteln zu ermitteln.

Während die Regel, dass gewöhnliche Carbonsäuren in derartigen Lösungsmitteln mehr oder weniger stark associiert sind, durch ein grosses Beobachtungsmaterial gestützt wird, liegen über das Verhalten von Thiocarbonsäuren noch gar keine Messungen vor.

Die Tatsache, dass der Zerfall der Xanthogensäure in Benzol eine Reaktion erster Ordnung ist, lässt allerdings schon darauf schliessen, dass die Säure in diesem Lösungsmittel nicht associiert ist. Immerhin ist dieser Schluss nicht bindend, wie die Untersuchung von Bredig und Balcom[1]) über den Zerfall der Camphocarbonsäure zeigt. Da sich die Zerfallsgeschwindigkeiten in den verschiedenen Lösungsmitteln nur dann direkt vergleichen lassen, wenn das Molekulargewicht der Säure überall das gleiche ist, schien es uns wichtig, hierüber Klarheit zu haben.

Es wurden zunächst kryoskopische Bestimmungen in Benzol angestellt. Natürlich durfte die Xanthogensäure nicht gewogen werden, es wurde vielmehr eine konzentrierte benzolische Xanthogensäurelösung, deren Gehalt durch Titration festgestellt war, in das Lösungsmittel eingewogen.

	8·325 g Benzol. 0·665 g Xanthogensäure.		
	Gefrierpunktserniedrigung	3·32°	
($k = 5000$)	Molekulargewicht gef.	120·1	ber. 122
	8·351 g Benzol. 0·1938 g Xanthogensäure.		
	Gefrierpunktserniedrigung	0·910°	
	Molekulargewicht gef.	127·5	

Nach diesen Daten ist die Xanthogensäure in Benzol nicht associiert. Doch enthalten diese Werte einen kleinen Fehler, da die verwendete Xanthogensäure etwa 10 % Schwefelkohlenstoff enthielt. Immerhin kann diese Tatsache das Resultat nicht wesentlich beeinflussen.

Um das normale Verhalten der Xanthogensäure in derartigen Lösungsmitteln einwandfrei festzustellen, haben wir noch ebullioskopi-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2645 (1908); Brühl u. Schröder, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2513 (1904).

sche Messungen in Schwefelkohlenstoff angestellt, der durch seinen niedrigen Siedepunkt, die geringe Zerfallsgeschwindigkeit und auch dadurch am geeignetsten schien, dass hier der Schwefelkohlenstoffgehalt der Säure keine Rolle spielt. Vorversuche zeigten, dass die Messungen nur bei grosser Sorgfalt und schnellem Arbeiten durchführbar sind. Der verwendete Schwefelkohlenstoff war in der oben angegebenen Weise (S. 335) gereinigt. Um die Zeit des Siedens möglichst abzukürzen, wurde der verbesserte Beckmannsche Apparat[1]) mit Dampfheizung benutzt. Auch hier wurde eine konzentrierte Lösung von bekanntem Gehalt eingewogen.

	Siedepunktserhöhung
0·2833 g Xanthogensäure	
11·41 g Schwefelkohlenstoff	0·50°
14·4 g „	0·38
16·6 g „	0·31
0·481 g Xanthogensäure	
12·44 g Schwefelkohlenstoff	0·75

Molekulargewicht gef. ($k = 2350$) 119, 125, 131, 124

Die Säure verhält sich also auch in Schwefelkohlenstoff normal. Dieses Verhalten steht wohl im Einklang mit der Tatsache, dass Merkaptane im Gegensatz zu Alkoholen in derartigen Lösungsmitteln nicht associiert sind.

Zusammenfassung.

1. Die merkwürdige Eigenschaft der Xanthogensäure, einige Minuten nach ihrer Herstellung plötzlich stürmisch zu zerfallen, beruht auf Autokatalyse, wobei der beim Zerfall entstehende Alkohol als Katalysator wirkt.

2. Auf Grund dieser Erkenntnis ist es gelungen, die Xanthogensäure durch inniges Vermengen mit Phosphorpentoxyd sehr haltbar zu machen.

3. Die Kinetik des Zerfalls wurde in acht Lösungsmitteln untersucht.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier weit grösser als in allen bisher untersuchten Fällen. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten erreicht eine Million.

4. Zwischen der Zerfallsgeschwindigkeit in den einzelnen Lösungsmitteln und deren Dielektrizitätskonstanten besteht keine Beziehung.

Dagegen scheint auch hier, wie bei dem Zerfall der Sulfin- und Ammoniumsalze, die Hydroxylgruppe eine besondere Rolle zu spielen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 161 (1903).

Jedoch verläuft der Zerfall der Xanthogensäure, im Gegensatz zu den erwähnten Reaktionen, in Lösungsmitteln, deren Formel eine Hydroxylgruppe enthält, schneller als in andern.

5. Der Zerfall verläuft in Lösungsmitteln, in denen er rasch erfolgt, nach der ersten Ordnung. In Lösungsmitteln, in denen die Säure langsam zerfällt, zeigen die Konstanten erster Ordnung steigenden Gang; in extremen Fällen entsteht so ein typisch autokatalytischer Verlauf.

Diese Erscheinung konnte quantitativ auf Beschleunigung durch den beim Zerfall der Säure entstehenden Alkohol zurückgeführt werden.

6. Ausser dem Alkohol und seinen Homologen wirken noch verschiedene Stoffe bereits in sehr kleiner Konzentration beschleunigend auf den Zerfall der Säure.

7. Die Temperaturabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit ist viel kleiner als bei andern monomolekularen Reaktionen. Sie lässt sich durch die Arrheniussche Formel gut wiedergeben.

8. Das Molekulargewicht der Xanthogensäure wurde in Benzol kryoskopisch, in Schwefelkohlenstoff ebullioskopisch ermittelt. Die Säure verhält sich in beiden Lösungsmitteln, im Gegensatz zu Carbonsäuren, normal.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität, Oktober 1912.

Über die Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren und der Konstitution der komplexen Kobaltamminsalze.

Von

Robert Luther und Andreas Nikolopulos.

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 12. 12.)

Inhalt:

I. Einleitung.

Während auf dem Gebiete der organischen Chemie bereits zahlreiche Beziehungen zwischen Konstitution und Lichtabsorption bekannt sind, liegen auf anorganischem Gebiete nur wenige Andeutungen für die Beziehung zwischen chemischem Charakter und Farbe vor[1]).

Die Schwierigkeit auf anorganischem Gebiete liegt zum grossen Teil darin, dass wir nur wenige Reihen von nahe verwandten und mithin vergleichbaren Stoffen von bekannter Konstitution kennen. Als bei weitem bestes Material boten sich die komplexen Kobaltamminverbindungen dar, da ihre Konstitution durch die Arbeiten von Werner und seinen Schülern weitgehend aufgeklärt ist, und da diese Salze im sichtbaren Spektrum charakteristische Absorptionen zeigen.

II. Experimenteller Teil.

Entsprechend dem Zweck der Arbeit war es wichtig, festzustellen, ob die später beschriebenen Verschiedenheiten der Absorptionsspektren reeller Natur oder wenigstens zum Teil durch Messungsfehler bedingt sind. Es musste daher die Grösse des Messungsfehlers ebenfalls zahlenmässig, wenn auch nur angenähert, festgestellt werden. Die Messungsfehler können von zwei Quellen herrühren, erstens von dem Material, zweitens von der Untersuchungsmethode.

---

[1]) Vgl. Ley, „Farbe und Konstitution". H. Kauffmann, „Valenzlehre".

A. Material.

Das Material, das wir benutzten, hatten wir zum grössten Teil von Prof. Werner erhalten, dem wir auch an dieser Stelle unsern wärmsten Dank aussprechen wollen. Zum Vergleich benutzten wir auch von der Firma Kahlbaum, sowie selbst hergestellte Salze, die mehrfach umkristallisiert wurden. Die verschiedenen Präparate zeigten innerhalb der Versuchsfehler keine Abweichungen im Absorptionsspektrum. Immerhin ist bei der Veränderlichkeit der Kobaltammine keine absolute Gewähr für Reinheit (z. B. Abwesenheit von Feuchtigkeit, resp. andern Komplexen) gegeben. Ein prozentischer Fehler in der Zusammensetzung wird mit prozentisch dem gleichen Betrage im Resultat erscheinen, da die Extinktion proportional der Konzentration ist.

Die untersuchten Stoffe waren zum Teil Elektrolyte mit ziemlich grossem Dissociationsgrade, der allerdings bekannt war. Um etwaige Fehler aus dieser Quelle zu eliminieren, wurden sie stets in der gleichen Molekularkonzentration, und zwar ziemlich verdünnt verwendet. Die Molekularkonzentration, durch die Löslichkeit des Schwerstlöslichen bedingt, ist in allen Versuchen nominell 0·0150.

Aus der überaus grossen Zahl der komplexen Kobaltamminsalze wurden 20 solche ausgewählt, die in hinreichender Variation den Einfluss des nichtkomplexen Ions, verschiedener Substitutionen und der Raumisomerie zu vergleichen gestatteten.

Bei den Präparaten, $\left[Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ H_2O \\ Cl \end{matrix}\right] Cl_2$ Chloroaquotetramminchlorid, und $\left[Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right] Cl$ Dichlorotetramminchlorid, bzw. Dichlorotetramminbromid wurde die Messung durch rasche Umwandlung in der Lösung erschwert. Zwei weitere Salze, $\left[Co \begin{matrix} (NH_3)_2 \\ (H_2O)_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right] Cl$ Dichlorodiaquochlorid und $\left[Co \begin{matrix} (NH_3)_3 \\ H_2O \\ Cl_2 \end{matrix}\right] Cl$ Dichloroaquotriamminchlorid, veränderten in der Lösung so schnell ihre Farbe, dass Messungen der Absorptionen unmöglich waren. Auch bei 0° war die Umwandlung so rasch, dass keine irgend wie brauchbare Messungen gemacht werden konnten.

Eine andere Fehlerquelle, die erst später entdeckt wurde und Gegenstand einer weitern Untersuchung ist, ist die verhältnismässig grosse Lichtempfindlichkeit vieler der untersuchten Salze.

B. Apparatur.

Gemessen wurde im sichtbaren Spektrum mittels des König-Martensschen Spektrophotometers. Dieser Apparat scheint zurzeit der

beste zu sein, obgleich ihm ohne Zweifel eine Reihe von Übelständen anhaftet: Lichtschwäche, Empfindlichkeit, fremdes Licht.

Im Ultraviolett[1]) wurden mittels eines Quarzspektrographen, nach der Hartleyschen Methode, Absorptionskurven aufgenommen, wobei nur die Konzentration der aufeinanderfolgenden Lösungen logarithmisch verändert wurde. Als Lichtquelle diente hierbei der kondensierte Funken zwischen Eisenelektroden.

Als Lichtquelle bei den okularen Messungen wurde zum Teil eine Quecksilberbogenlampe, zum Teil Auerlicht benutzt. Im letztern Falle betrug die Spaltbreite des Objektivspalts 0·60 mm und die des Okularspalts 0·90 mm.

Die Messungsergebnisse wurden tabellarisch und in Kurven zusammengestellt, wobei als Abszissen die Wellenlängen, als Ordinaten die „molekularen Extinktionskoeffizienten" eingetragen wurden.

Die molekularen Extinktionskoeffizienten A wurden nach der bekannten Definitionsgleichung:

$$A = \frac{\log_{10} J - \log_{10} J'}{c \cdot d}$$

berechnet. In dieser Formel bedeutet J die eindringende, J' die von der Schichtdicke d cm durchgelassene Lichtstärke, wenn die Lösung c Gramm-Formelgewichte pro Liter enthält.

Die Genauigkeit der erzielten Kurven, resp. Tabellen hängt von der Genauigkeit ab, mit der sowohl die Ordinaten A, wie die Abszissen λ in unserem Falle bestimmt werden können.

1. Genauigkeit der Bestimmung der Absorption.

Die Genauigkeit hängt selbstverständlich wesentlich von der Unterschiedsempfindlichkeit des Auges in den verschiedenen Spektralgebieten ab, und diese Unterschiedsempfindlichkeit ist ihrerseits von subjektiven Einflüssen (absolute Lichtstärke, Ermüdung usw.) stark abhängig[2]). Für günstige Bedingungen (scharfe Trennungslinien der Felder, gleichmässig und hinreichend grosse Felder, optimale Beleuchtung, Übung usw.) findet sich bei König und Brodhun[3]) als Wert für die Unterschiedsempfindlichkeit bei weissem und farbigem Licht die Zahl 0·017, d. h. es können unter günstigsten Bedingungen rund 1·7 % der Lichtstärke bei der Einzelmessung unterschieden werden. In der Praxis wird dieser Wert wohl kaum erreicht, weil einerseits die günstigen Bedingungen nicht

[1]) Vgl. Dissertation: „Über die Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren und der Konstitution der Wernerschen Salze", A. Nikolopulos, 1911.

[2]) Vgl. Helmholtz, Physiolog. Optik. Ferner König, Gesammelte Abhandl.

[3]) König, Gesammelte Abhandl. 116.

erfüllt sind, und zwar insbesondere die Lichtstärke nicht ausreicht. Mit sinkender Lichtstärke nimmt aber trotz der Adaption der Netzhaut die Unterschiedsempfindlichkeit stark ab und wird insbesondere durch den Wettstreit des Zapfen- und Stäbchensehens gestört (Purkinjesches Phänomen).

Martens[1]) schätzt den Fehler einer Einzelmessung nach Versuchen auf 3%. Dieser Wert gilt wieder nur für günstige Bedingungen; sobald die Kante des Zwillingsprismas nicht genau parallel den Spalten steht (was recht leicht passiert), sobald diffuses fremdes Licht in das Auge gelangt, sobald bei inhomogenem Licht die beiden Hälften des Gesichtsfeldes ungleichmässig gefärbt sind, sobald infolge starker Absorption oder geringer Emission der Lichtquelle das gesamte Gesichtsfeld sehr dunkel wird, sobald die Lichtquelle, wenn auch nur wenig, „flackert", oder bei der Quecksilberbogenlampe die Röhre sich beschlägt, oder wenn nach längern Beobachtungsserien Ermüdung des Auges eintritt, vergrössert sich der Fehler, und zwar unter Umständen bedeutend. Es liegt nicht im Rahmen dieser Arbeit, die Grösse des Fehlers in den verschiedenen Spektralgebieten und bei den verschiedenen Extinktionen genau festzustellen. Unter Berücksichtigung der obigen Umstände kann der Fehler einer Doppeleinstellung, der sich aus den zufälligen Ablesefehlern und den Methodefehlern zusammensetzt, auf etwa $\pm 10\%$ geschätzt werden. Dies bedeutet für die Extinktion $Ac.d$ einen Fehler von $\pm 0{\cdot}04$, da der Logarithmus von $1{\cdot}10 = 0{\cdot}04$ ist.

Da wir in den Resultaten Molekularextinktionen mitteilen und diese aus dem direkt gefundenen Wert $Ac.d$ durch Division mit $c.d$ ($c = 0{\cdot}015$, $d = 2$) also mit 0·030 erhalten werden, beträgt der Fehler der Molekularextinktionen A für eine Doppelmessung rund $\pm 1{\cdot}5$, geht aber in den meisten Fällen (da meist 12 Doppelmessungen gemacht wurden) auf $\frac{1{\cdot}5}{\sqrt{12}} = \pm 0{\cdot}5$ herab.

Dieser Wert gilt nur für optimale Ablesebedingungen. Um auch den weniger günstigen Bedingungen Rechnung zu tragen (Ablesen in nur einem Quadranten bei rasch veränderlichen Lösungen, Ablesung bei geringer Lichtstärke, z. B. im Violett, oder bei grosser Absorption), ist der obige Wert für alle Extinktionen und Wellenlängen verdoppelt, d. h. zu ± 1 angenommen worden.

2. Fehler in λ.

Die Wellenlänge, die bei den Messungen verwendet wurde, war zum Teil bekannt, z. B. die Quecksilberbogenlinien, zum Teil nach der

[1]) F. F. Martens und F. Grünbaum, Ann. d. Physik [4] 12, 1000 (1903).

Hartmannschen Formel[1]) ein für allemal durch Interpolation berechnet.

Jeder Fehler in den Bestimmungen der Konstanten dieser Formel würde einen entsprechenden Fehler der Wellenlänge bedingen, ebenso jede Änderung der zur Verschiebung des Okularrohrs dienenden Mikrometerschraube[2]). Ebenso würde jede Änderung in der Stellung des Prismas, z. B. durch ungleichmässige Erwärmung, Beanspruchung usw., einen Fehler hervorrufen. Vor allem ist aber zu berücksichtigen, dass die Benutzung von Auerlicht mit der Spaltbreite von Objektivspalt 0·60 mm, Okularspalt 0·90 mm, keineswegs homogenes Licht liefert. Nach Martens[3]) ist bei engsten benutzbaren Spalten die Breite des Spektralgebietes etwa 4 $\mu\mu$. In meinem Falle kann ich ein Spektralgebiet von $\pm 10\,\mu\mu$ annehmen. Bei den sehr steilen beobachteten Absorptionsbanden bedingen diese an sich schon kleinen Fehler relativ grosse Änderungen im Resultat. Bei der Benutzung von „Quecksilberbogenlinien" ist die Wellenlänge allerdings genau definiert. Die vom Apparat herrührenden Fehler der Abszissen bleiben natürlich erhalten. Alles in allem kann mithin geschätzt werden, dass der Fehler der Abszissen $\pm 10\,\mu\mu$ beträgt.

Entsprechend diesen geschätzten Fehlergrössen sind die Resultate der Messungen in Kurvenform auf dem Koordinatenpapier aufgetragen, wobei die Einzelresultate nicht als Punkte, sondern als „Fehlerrechtecke" gezeichnet sind, deren Basis 20 $\mu\mu$, deren Höhe 2 beträgt. Auch die Fehlerrechtecke für *Hg*-Licht sind so gezeichnet worden.

Wie die spätern Resultate zeigen, können wir uns mit dieser Genauigkeit begnügen, die immerhin den Resultaten einen grössern quantitativen Wert verleiht, als die gewöhnliche „Lagebestimmung" der Bänder mit dem Auge. Zur Prüfung quantitativer Beziehungen, wie z. B. Hantzschs, müsste erst eine sehr genaue Untersuchung über die Fehlerquellen und Fehlergrössen vorausgehen. Erst wenn der Nachweis erbracht ist, dass die Abweichungen kleiner als die noch übrigbleibenden Messungsfehler sind, könnte von einer „genauen" Beziehung gesprochen werden.

---

[1]) Eder und Valenta, Beitr. z. Photochemie u. Spektralanal. **1**, 380:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{c}{s - s_0}.$$

[2]) Z. B. Erwärmung, toter Gang.

[3]) F. F. Martens und F. Grünbaum, Ann. d. Physik. [4] **12**, 993 (1903).

III. Zahlenergebnisse, Kurven.

Im folgenden sind die Zahlenergebnisse und Kurven für sämtliche Salze aufgeführt. In vielen Fällen wurden drei Präparate verschiedener Provenienz gemessen. In diesen Fällen sind die Zahlen *A* Mittelwerte der sehr gut übereinstimmenden Einzelserien.

Tabelle 1.

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (Luteo), Hexamminkobaltchlorid.

$c = 0{\cdot}0150$ (4·00 g pr. Liter).

λ =	682	644	613	586	579	546	524	508·5	484	436	405
A =	0·3	0·4	0·3	0·6	1·2	4·8	17·1	30·8	48·1	27·3	8·2

Tabelle 2.

$[Co(NH_3)_6Br_3$, Hexamminkobaltbromid.

$c = 0{\cdot}0150$ (6·0080 g pr. Liter).

λ =	682	644	613	579	546	508·5	495	484	470	437	405
A =	0·0	0·4	0·8	3·1	6·7	33·2	48·8	55·9	59·3	32·9	11·3

Tabelle 3.

$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_5\\ Cl\end{smallmatrix}\right]Cl_2$ (Purpureosalz), Chloropentamminkobaltchlorid.

$c = 0{\cdot}0150$ (3·688 g pr. Liter).

λ =	682	644	613	586	579	562	546	508·5	495	484	436	405
A =	0·0	1·9	7·1	21·2	23·7	40·9	44·3	43·9	40·5	34·1	14·0	10·1

Tabelle 4.

$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_5\\ Cl\end{smallmatrix}\right]Br_2$, Chloropentamminkobaltbromid.

$c = 0{\cdot}0150$ (5·075 g pr. Liter).

λ =	682	644	613	586	579	546	542	524	495	484	470	436	405
A =	1·6	2·6	7·5	22·9	26·7	47·4	51·5	45·9	39·8	35·7	30·4	13·1	9·1

Tabelle 5.

$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_5\\ H_2O\end{smallmatrix}\right]Cl_3$, Monoaquopentamminkobaltchlorid.

$c = 0{\cdot}0150$ (3·697 g pr. Liter).

λ =	728	682	644	613	586	579	546	542	524	495	484	470	460	436	405
A =	0·3	0·3	0·9	2·1	5·9	8·3	25·4	24·9	43·5	44·2	44·3	45·2	36·8	22·2	11·9

Tabelle 6.

$Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_5\\ H_2O\end{smallmatrix}(NO_3)_3$, Monoaquopentamminkobaltnitrat.

$c = 0{\cdot}0150$ (5·209 g pr. Liter).

λ =	682	644	613	586	579	546	542	508·5	495	484	470	436	405
A =	0·2	0·5	1·7	2·0	6·1	22·8	25·8	51·3	47·0	45·1	42·0	21·4	14·9

Tabelle 7.

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right]Br_3$, Monoaquopentamminkobaltbromid.

$c = 0.0150$ (6·008 g pr. Liter).

$\lambda =$	682	644	586	579	563	542	524	495	484	470	436	405
$A =$	2·4	2·5	5·2	8·4	9·7	31·2	45·3	48·2	48·7	41·4	23·0	15·4

Tabelle 8.

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}1-6\\Cl\end{matrix}$, Dichlorotetramminkobaltchlorid (Praseo)[1]).

$c = 0.0150$ (3·578 g pr. Liter).

$\lambda =$	728	682	644	613	586	579	563	546	524	508·5	495	484	470	436
$A =$	25·9	20·2	34·4	29·1	18·5	18·5	10·8	6·8	8·4	13·5	15·8	19·3	21·2	18·0

Tabelle 9.

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}1-6\\Br\end{matrix}$, Dichlorotetramminkobaltbromid[1]).

$c = 0.0150$ (5·075 g pr. Liter).

$\lambda =$	682	644	613	586	563	546	542	508·5	495	484	470	436
$A =$	24·8	34·4	30·7	19·7	14·9	14·7	13·9	16·8	21·4	22·2	20·8	22·3

Tabelle 10.

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}1-2\\Cl\end{matrix}$, Dichlorotetramminkobaltchlorid (Violeo).

$c = 0.0150$ (3·578 g pr. Liter).

$\lambda =$	682	644	613	586	579	563	546	542	508·5	495	484	470	436
$A =$	8·8	15·4	22·9	30·4	34·8	41·4	41·6	46·7	44·6	38·4	31·3	24·5	9·8

Tabelle 11.

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\H_2O\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2$, Chloroaquotetramminkobaltchlorid.

$c = 0.0150$ (3·698 g pr. Liter).

$\lambda =$	682	644	613	586	579	546	542	524	495	484	470	436
$A =$	3·8	8·4	17·9	28·8	28·0	38·8	47·7	47·2	37·9	31·4	24·9	10·9

Tabelle 12.

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]Cl_3$, Diaquotetramminkobaltchlorid.

$c = 0.0150$ (4·017 g pr. Liter).

$\lambda =$	682	644	613	586	563	546	508·5	495	484	436	405
$A =$	0·3	1·6	7·0	19·9	40·5	44·2	44·2	40·6	33·8	13·6	10·1

[1]) Die Zahlen A, wegen der Unbeständigkeit beider Salze, können als unsicher betrachtet werden. Für jede Messung wurde frisch hergestellte Lösung benutzt.

Tabelle 13.

$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_5\\Br\end{smallmatrix}\right]Br_2$, Bromopentamminkobaltbromid.

$c = 0.0150$ (5·748 g pr. Liter).

λ =	682	644	613	586	579	546	542	495	484	470	460	436
A =	2·9	3·8	6·9	11·4	11·1	15·2	16·1	20·0	20·0	21·5	15·8	9·3

Tabelle 14.

$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_5\\NO_2\end{smallmatrix}\right](NO_3)_2$, Nitritopentamminkobaltnitrat.

$c = 0.0150$ (4·940 g pr. Liter).

λ =	684	644	613	579	546	542	495	484	470	460	436	405
A =	0·4	0·9	2·1	11·7	25·7	29·7	44·0	45·2	41·2	37·3	17·9	12·2

Tabelle 15.

$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{smallmatrix}\right]$, Trinitritokobalttriammin (undissociiertes).

$c = 0.0150$ (3·722 g pr. Liter).

λ =	682	644	613	586	579	546	542	508·5	495
A =	0·2	1·1	0·9	1·1	1·6	3·5	3·5	20·0	44·0

Tabelle 16.

$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{smallmatrix}\right]NH_4$.

$c = 0.0150$ (4·416 g pr. Liter).

λ =	682	644	613	586	579	563	546	542	508·5	485
A =	1·1	1·4	1·4	1·5	1·9	2·1	4·2	5·2	30·3	68·0

Tabelle 17.

$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{smallmatrix}\right]\begin{smallmatrix}1-2\\NO_3\end{smallmatrix}$, Dinitritotetramminkobaltnitrat (Flavo).

$c = 0.0150$ (4·2065 g pr. Liter).

λ =	682	644	613	586	563	546	542	508·5	495	484
A =	1·2	0·4	1·6	1·9	2·6	3·9	3·9	17·7	35·7	66·5

Tabelle 18.

$\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{smallmatrix}\right]\begin{smallmatrix}1-6\\Cl\end{smallmatrix}$, Dinitritotetramminkobaltchlorid (Croceo).

$c = 0.0150$ (3·846 g pr. Liter).

λ =	682	644	613	586	579	546	542	508·5	495
A =	0·9	1·0	1·2	1·2	1·3	3·9	4·1	26·4	56·5

IV. Diskussion der Resultate.

Die Gesetzmässigkeiten in der Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Zusammensetzung des Salzes können am einfachsten aus der graphischen Darstellung der Resultate ersehen werden.

Kurven I und II.

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ Hexamminkobaltchlorid
$[Co(NH_3)_6]Br_3$ Hexamminkobaltbromid

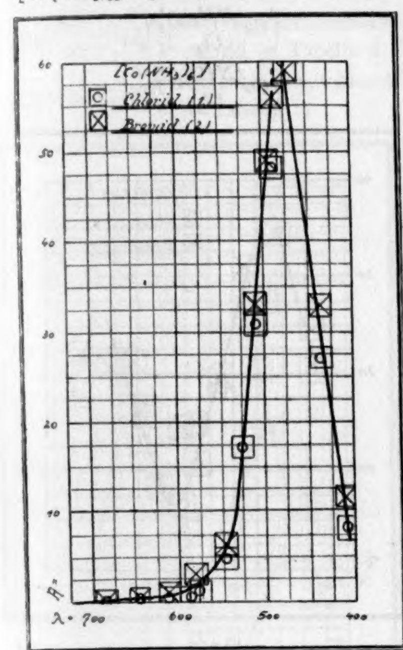


Fig. 1.

Kurven III und IV.

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2$ Chloropentamminkobaltchlorid

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Br_2$ Chloropentamminkobaltbromid

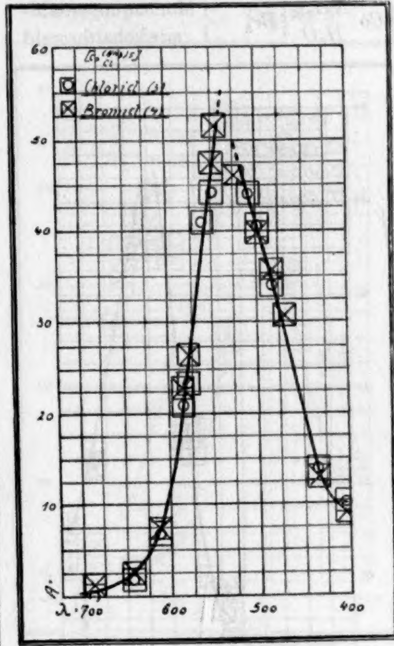


Fig. 2.

1. Identische Kobaltkomplexe verschiedener Anionen.

Zum Vergleich kommen einerseits die zwei Kobalthexammine, Tabelle 1, 2, Fig. 1:

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3, \quad [Co(NH_3)_6]Br_3,$$

die beiden Chlorokobaltammine:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2, \quad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Br_2,$$ Tabelle 3, 4, Fig. 2,

die drei Monoaquokobaltammine:

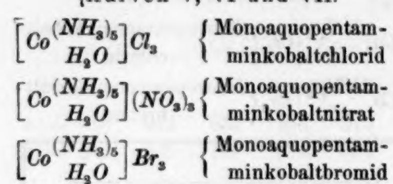
$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right]Cl_3, \quad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right](NO_3)_3, \quad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right]Br_3,$$ Tabelle 5, 6, 7, Fig. 3,

und die beiden Dichloroammine:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl, \quad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Br,$$ Tabelle 8, 9, Fig. 4

in Frage.

Kurven V, VI und VII.



$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right]Cl_3$ { Monoaquopentamminkobaltchlorid

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right](NO_3)_3$ { Monoaquopentamminkobaltnitrat

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right]Br_3$ { Monoaquopentamminkobaltbromid

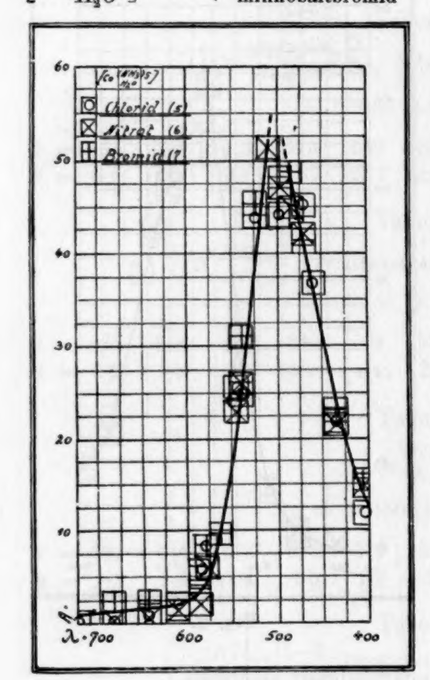


Fig. 3.

Kurven VIII und IX.

Dichlorotetramminkobaltchlorid (Praseo)
Dichlorotetramminkobaltbromid

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]^{1-6}Cl$

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]^{1-6}Br$

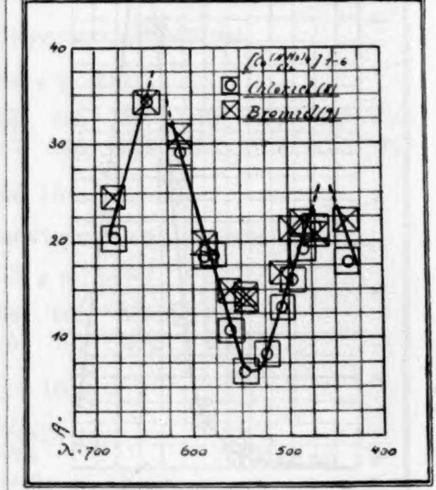


Fig. 4.

In den Figuren 1—4 sind die Salze mit gleichem Komplex in dasselbe Kurvennetz eingetragen.

Unter Berücksichtigung der auf S. 364 u. 365 erwähnten Fehlergrösse geht hervor, dass bei gleichem Komplexe auch die Lichtabsorption innerhalb der Fehlergrenzen unserer Methode nahezu gleich ist. Nur die Dichloroammine zeigen wegen ihrer Veränderlichkeit grössere Abweichungen. Die Frage, ob die noch übrigbleibenden Unterschiede wirklichen Abweichungen oder nur zufälligen grössern Fehlern (mit eingerechnet die etwaige chemische Veränderung der Lösung, Reinheit) entsprechen, soll hier nicht entschieden werden[1]).

[1]) Vgl. auch A. Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 122 (1910).

Kurven X, XI und XII.

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\ Cl_2\end{matrix}\right]Cl$ { Dichlortetramminkobaltchlorid (s. Tabelle 8)

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ Cl\end{matrix}\right]Cl_2$ { Chloropentamminkobaltchlorid (s. Tabelle 3)

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ { Hexamminkobaltchlorid (s. Tabelle 1)

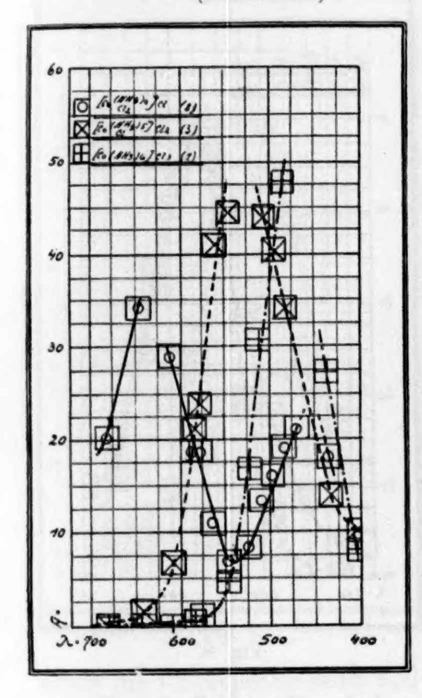


Fig. 5.

Kurven XIII und XIV.

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\ Cl\\ H_2O\end{matrix}\right]Cl_2$ { Chloroaquochlorid (s. Tabelle 11)

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ H_2O\end{matrix}\right]Cl_3$ { Monoaquochlorid (s. Tabelle 5)

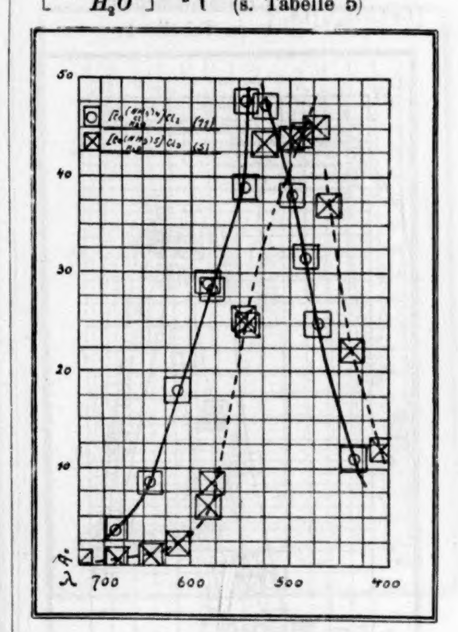


Fig. 6.

2. Ersatz im Komplexe.

a) Ersatz von NH_3 durch $Cl\,(-NH_3 + Cl)$. Zum Vergleich kommen die Hexammine und Chloropentammine:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ NH_3\end{matrix}\right]Cl_3,\quad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ Cl\end{matrix}\right]Cl_2,\ \text{Fig. 5,}$$

und die Chloropentammine und Dichlorotetrammine:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\ Cl\\ NH_3\end{matrix}\right]Cl_2,\quad \left[Co\begin{matrix}(CH_3)_4\\ Cl\\ Cl\end{matrix}\right]Cl,\ \text{Fig. 5,}$$

sowie die Monoaquopentammine und Chloroaquotetrammine:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\ H_2O\\ NH_3\end{matrix}\right]Cl_3,\quad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\ H_2O\\ Cl\end{matrix}\right]Cl_2,\ \text{Fig. 6.}$$

Kurven XVII, XVIII und XIX.

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]Cl_3$ { Diaquokobaltchlorid (s. Tabelle 12)

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right]Cl_3$ { Monoaquopentammin-kobaltchlorid (s. Tab. 5)

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ { Hexamminchlorid (s. Tabelle 1)

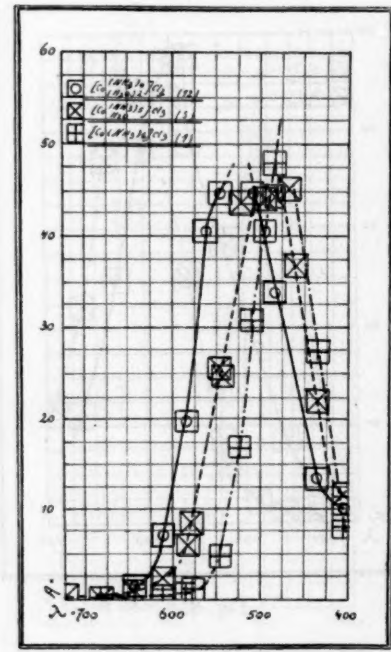


Fig. 7.

Kurven XV und XVI.

$\left[\begin{matrix}&(NH_3)_4\\Co&Cl\\&H_2O\end{matrix}\right]Cl_2$ { Chloroaquochlorid (s. Tabelle 11)

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2$ { Chloropentamminchlorid (s. Tabelle 13)

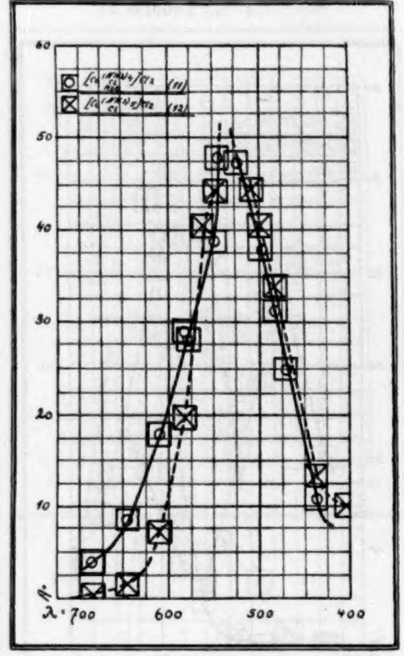


Fig. 8.

Aus den Tabellen 1, 3, 8, 5 11 und den Figuren S. 371 (Kurven X, XI, XII, XIII und XIV), auf denen wieder die Resultate dieser Messungen graphisch wiedergegeben sind, folgt: Der Eintritt von Chlor an Stelle von NH_3 bewirkt eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach dem Rot um rund 50 $\mu\mu$ und, wie es scheint, eine Abflachung.

b) Ersatz von NH_3 durch H_2O $(-NH_3 + H_2O)$. Wenn man die Hexammine und Monoaquopentammine:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ \mathbf{NH_3}\end{matrix}\right]Cl_3 \quad \text{und} \quad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ \mathbf{H_2O}\end{matrix}\right]Cl_3,$$

die Monoaquopentammine und die Diaquotetrammine:

$$\left[\begin{matrix}&(NH_3)_4\\Co&H_2O\\&\mathbf{NH_3}\end{matrix}\right]Cl_3 \quad \text{und} \quad \left[\begin{matrix}&(NH_3)_4\\Co&H_2O\\&\mathbf{H_2O}\end{matrix}\right]Cl_3,$$

Kurven XX, XXI und XXII.

$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_5\\ Br\end{matrix}\right] Br_2$ { Brompentamminkobaltbromid (s. Tabelle 13)

$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_4\\ (H_2O)_2\end{matrix}\right] Cl_3$ { Diaquotetramminkobaltchlorid (s. Tabelle 12)

$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_5\\ Cl\end{matrix}\right] Cl_2$ { Monochloropentamminkobaltchlorid (s. Tab. 3)

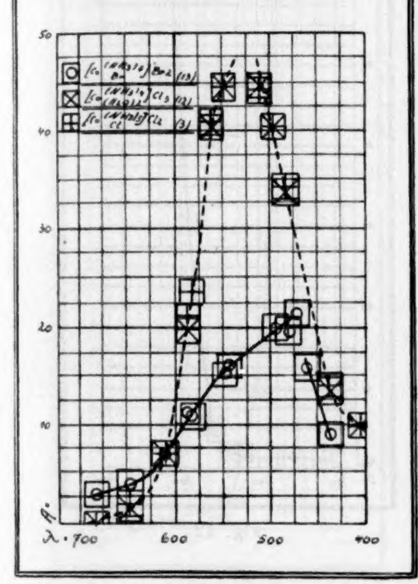


Fig. 9.

Kurven XXIII und XXIV.

$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_5\\ H_2O\end{matrix}\right] Cl_3$ { Monoaquokobaltchlorid (s. Tab. 5)

$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_5\\ NO_3\end{matrix}\right] (NO_3)_2$ { Nitratokobaltnitrat (s. Tabelle 14)

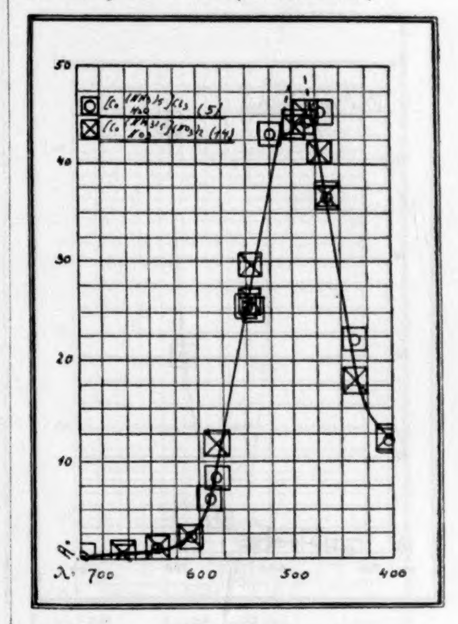


Fig. 10.

sowie die Chloropentammine und Chloroaquotetrammine:

$$\left[\begin{matrix} & (NH_3)_4 \\ Co & Cl \\ & \boldsymbol{NH_3}\end{matrix}\right] Cl_2 \quad \text{und:} \quad \left[\begin{matrix} & (NH_3)_4 \\ Co & Cl \\ & \boldsymbol{H_2O}\end{matrix}\right] Cl_2$$

(Figuren S. 372, Kurven XVII, XVIII, XIX und XV, XVI) vergleicht, so zeigt sich, dass auch der Ersatz von NH_3 durch H_2O eine Verschiebung nach Rot, aber nur halb so stark wie der durch Chlor (ca. 25 $\mu\mu$) hervorruft, wie auch aus der Kurve Figur S. 373 des Diaquosalzes:

$$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_4\\ (H_2O)_2\end{matrix}\right] Cl_3$$

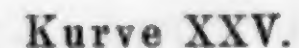
und Chlorosalzes:

$$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_5\\ Cl\end{matrix}\right] Cl_2,$$

die fast als identisch zu betrachten sind, zu ersehen ist.

Kurve XXV.

Trinitritokobalttriammin (undissociiertes) (s. Tabelle 15)



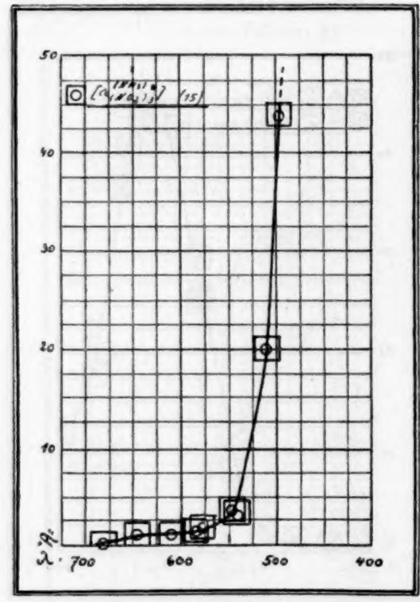


Fig. 11.

Kurve XXVI.

$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_2 \\ (NO_2)_4\end{matrix}\right] NH_4$ (s. Tabelle 16)

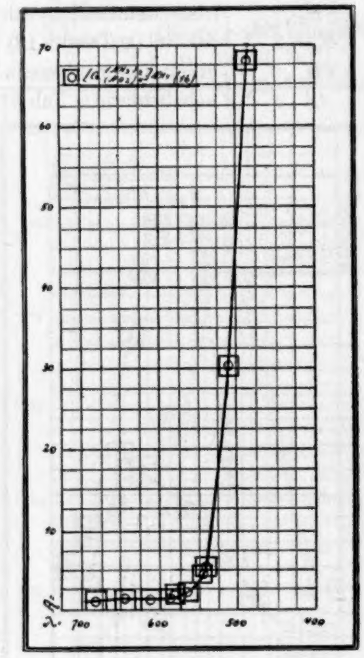


Fig. 12.

Daher scheint in bezug auf Verschiebung der Absorptionsbande $Cl - NH_3 = 2H_2O - 2NH_3$ (siehe Figur 9).

c) Ersatz von Chlor durch Brom ($-Cl + Br$) Chloropentamminsalz:

$$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_5 \\ \mathbf{Cl}\end{matrix}\right] Cl_2$$

und Bromopentamminsalz:

$$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_5 \\ \mathbf{Br}\end{matrix}\right] Br_2$$

(Figur 9, S. 373, Kurven XX und XXII). Es folgt eine weitere Verschiebung nach Rot.

d) Ersatz von NO_3 durch H_2O ($-NO_3 + H_2O$) Nitratopentammin und Monoaquopentammin:

$$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_5 \\ \mathbf{NO_3}\end{matrix}\right] (NO_3)_2 \quad \text{und:} \quad \left[Co \begin{matrix}(NH_3)_5 \\ \mathbf{H_2O}\end{matrix}\right] Cl_3$$

Kurve XXVII.

Dinitritotetramminkobaltnitrat[1-2] (Flavo)
(s. Tabelle 17)

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]NO_3{}^{1-2}$$

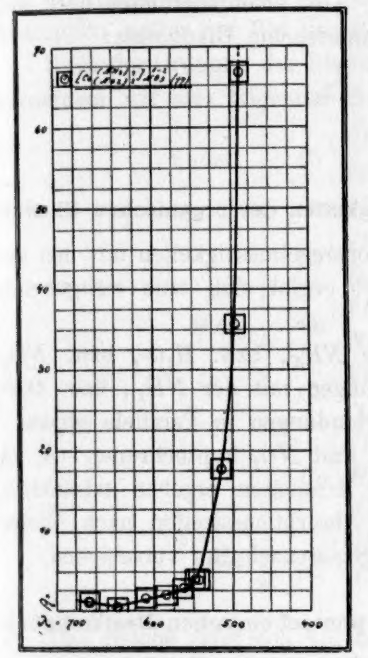


Fig. 13.

Kurve XXVIII.

Dinitritotetramminkobaltchlorid[1-6]
(Croceo) (s. Tabelle 18)

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]Cl^{1-6}$$

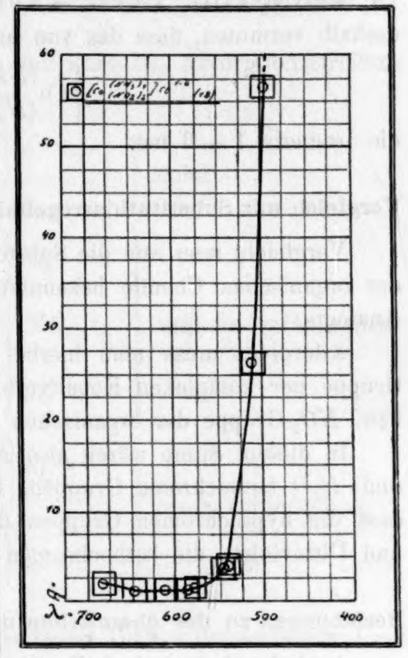


Fig. 14.

(Figur 10, S. 373, Kurven XXIII, XXIV). Die Verschiebung ist sehr gering. NO_3 also übt ungefähr dieselbe Wirkung aus wie H_2O.

e) Ersatz von NH_3 durch $NO_2(-NH_3+NO_2)$. Wie die Kurven Figg. 11, 12, 13, 14 im Vergleich zu den Kurven Figg. 2, 3, 4 usw. zeigen, bewirkt der Ersatz von NH_3 durch NO_2 eine starke Verschiebung des Absorptionsgebiets nach Ultraviolett[1]).

3. Raumisomere des Komplexes. Aus dem Vergleich der isomeren Chlorotetrammine:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]^{1-2}Cl,\quad\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]^{1-6}Cl$$

und der Nitritotetrammine:

[1]) Die spektrographischen Aufnahmen im Ultraviolett ergeben eine ganz enorme Absorption, die selbst in ganz verdünnter Lösung noch sehr stark ist. Vgl. Dissertat.

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]^{1-2}NO_3, \quad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]^{1-6}Cl$$

zeigt sich, dass der Absorptionsstreifen des Salzes 1 — 6 in beiden Fällen weiter nach Rot verschoben ist (siehe Tabellen 8, 10 und 17, 18; Kurven VIIII, XXVII, XXVIII). Aus Analogiegründen darf man deshalb vermuten, dass das von uns untersuchte Diaquosalz:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]Cl_3,$$

die Isomerie 1 — 6 hat.

Vergleich mit Substitutionsregelmässigkeiten der organischen Chemie.

Vergleicht man nun die Substitutionsregelmässigkeiten mit den aus der organischen Chemie bekannten, so ergibt sich eine weitgehende Analogie.

Allerdings muss man hierbei die NH_3-, bzw. H_2O-, bzw. NO_2-Gruppe der komplexen Kobaltverbindungen mit der NH_2-, bzw. OH-, bzw. NO_2-Gruppe der organischen Verbindungen in Parallele setzen.

In diesem Sinne wären also NH_3 und NO_2 hypsochrome, Cl, Br und H_2O bathochrome Gruppen. Die Messungen ergeben tatsächlich, dass die hypsochromen Gruppen den Absorptionsstreifen nach Violett und Ultraviolett, die bathochromen dagegen nach Rot verschieben.

Beziehungen zu der chemischen und photochemischen Beständigkeit.

Auch in einer andern Beziehung gestattet der Vergleich der verschiedenen Substituenten, eine allgemeine Regelmässigkeit nachzuprüfen. Nach Ausführungen von Luther[1]), Stark[2]), Kauffmann[3]) usw. kann man aus der Wellenlänge der Eigenschwingung, sowie aus der Gestalt der Absorptionsbande gewisse Schlüsse auf die chemische und photochemische Beständigkeit ziehen.

Aus den Anschauungen über die atomare Struktur der Elektrizität und die elektrische Natur der chemischen Bindung ergibt sich der Satz[4]):

Je weiter im Ultraviolett die Eigenperiode einer Bindung liegt, um so stabiler, je weiter nach Rot die Eigenperiode einer Bindung liegt, um so instabiler im chemischen Sinne ist diese Bindung.

Dieser Satz wird an dem vorliegenden Material gut bestätigt.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 33, 444 (1908).

[2]) Physik. Zeitschr. **9**, 85 (1908).

[3]) Valenzlehre S. 526: „Die Valenzlehre auf Grundlage der Elektronentheorie".

[4]) Vgl. z. B. Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 33, 444 (1908).

Von den untersuchten Salzen zeigen die grösste Stabilität die Hexammine[1]) und die Nitritosalze, bei denen auch die Absorption am weitesten nach dem ultravioletten Spektrum liegt. Instabiler sind die Pentammine, die mit der Zeit in die Monoaquopentammine übergehen[2]). Am wenigsten stabil sind die Dichlorotetrammine, bei denen auch die Absorption weiter am Rot liegt[3]).

Nach der Ordnung der Stabilität und Lage des Absorptionsstreifens bekommen wir also folgendes Schema:

Violett	$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_x\\(NO_2)_y\end{matrix}\right]C$	stabil
	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	
	$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right]Cl_3$	langsam veränderlich
Blau	$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\NO_3\end{matrix}\right](NO_3)_2$	
	$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2$	
	$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2$	rasch veränderlich
Rot ↓	$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl$	↓

Das gleiche zeigt sich bei den isomeren Dichlorotetramminen 1—6 (Praseosalz) und 1—2 (Vileosalz), Tabellen 8 und 10. Das Praseosalz, bei dem die Absorption mehr nach Rot liegt, ist instabiler.

Anderseits ergeben Überlegungen[4]), die auf Helmholtz und Drude[5]) zurückgehen, dass ein Stoff um so lichtempfindlicher sein wird, je steiler und höher die Absorptionskurve ist, denn einer steilen Absorptionskurve entspricht eine geringe Dämpfung und mithin eine grosse Amplitude des vom Licht in Schwingung versetzten Elektrons.

Auch diese Vermutung wird an dem vorliegenden Material bestätigt insofern, als die Nitritosalze mit ihren sehr steifen und hohen Absorptionskurven tatsächlich die lichtempfindlichsten sind[6]).

---

[1]) A. Werner u. A. Miolati, Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 511 (1899).
[2]) A. Werner u. A. Miolati, Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 237 (1894).
[3]) A. Werner u. A. Miolati, Zeitschr. f. physik. Chemie 21, 229 (1896).
[4]) Vgl. z. B. R. Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 33, 444 (1908).
[5]) Lehrb. d. Optik; Physik des Äthers.
[6]) Dammer, Anorg. Chemie 4, 862; eigene Versuche.

V. Zusammenfassung.

Untersucht wurden mit Hilfe des König-Martensschen Spektrophotometers die Lichtabsorption einiger ausgewählter komplexer Kobaltamminsalze im sichtbaren Spektrum.

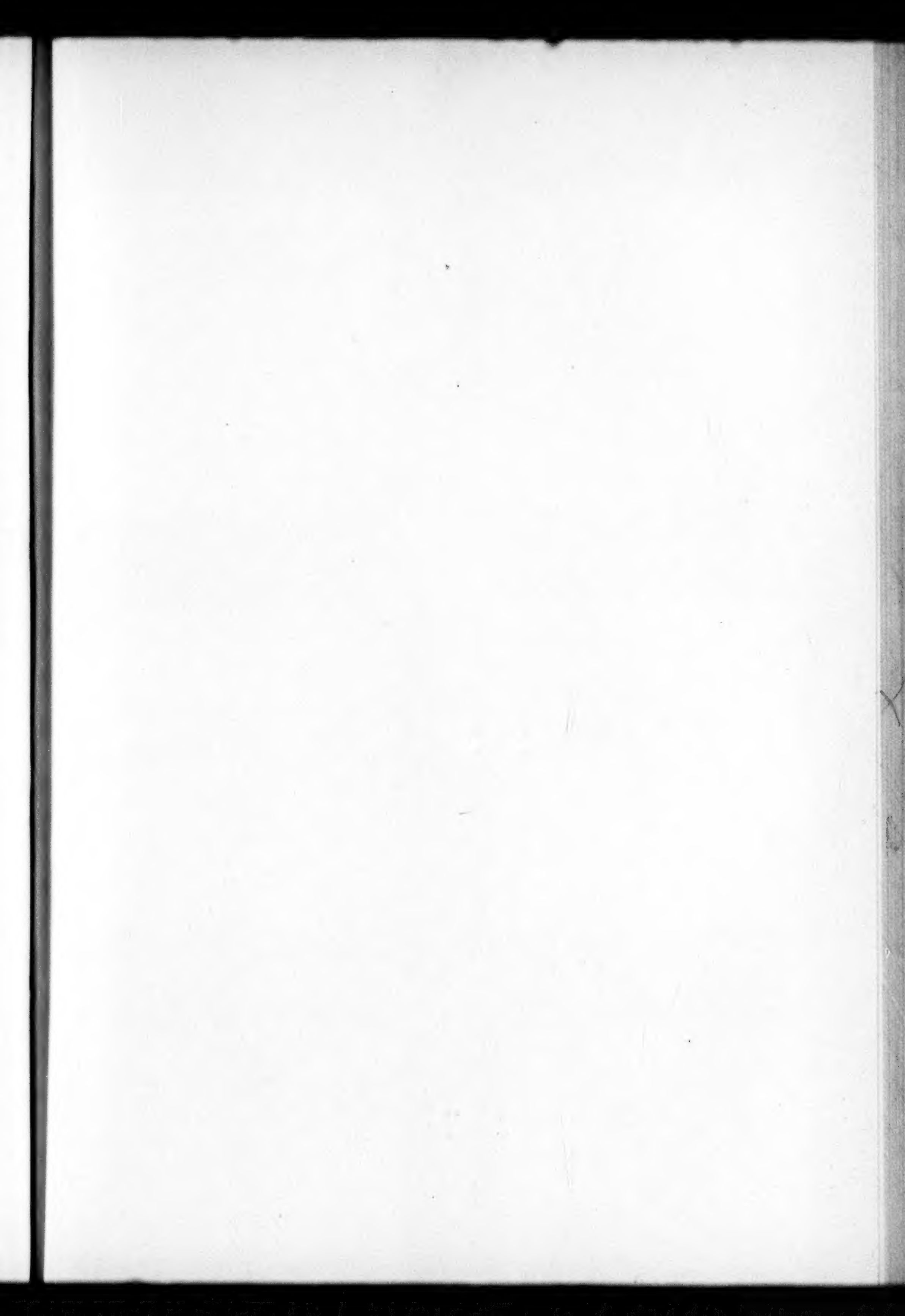
Zwischen dieser und der Konstitution konnten folgende gesetzmässige Beziehungen festgestellt werden:

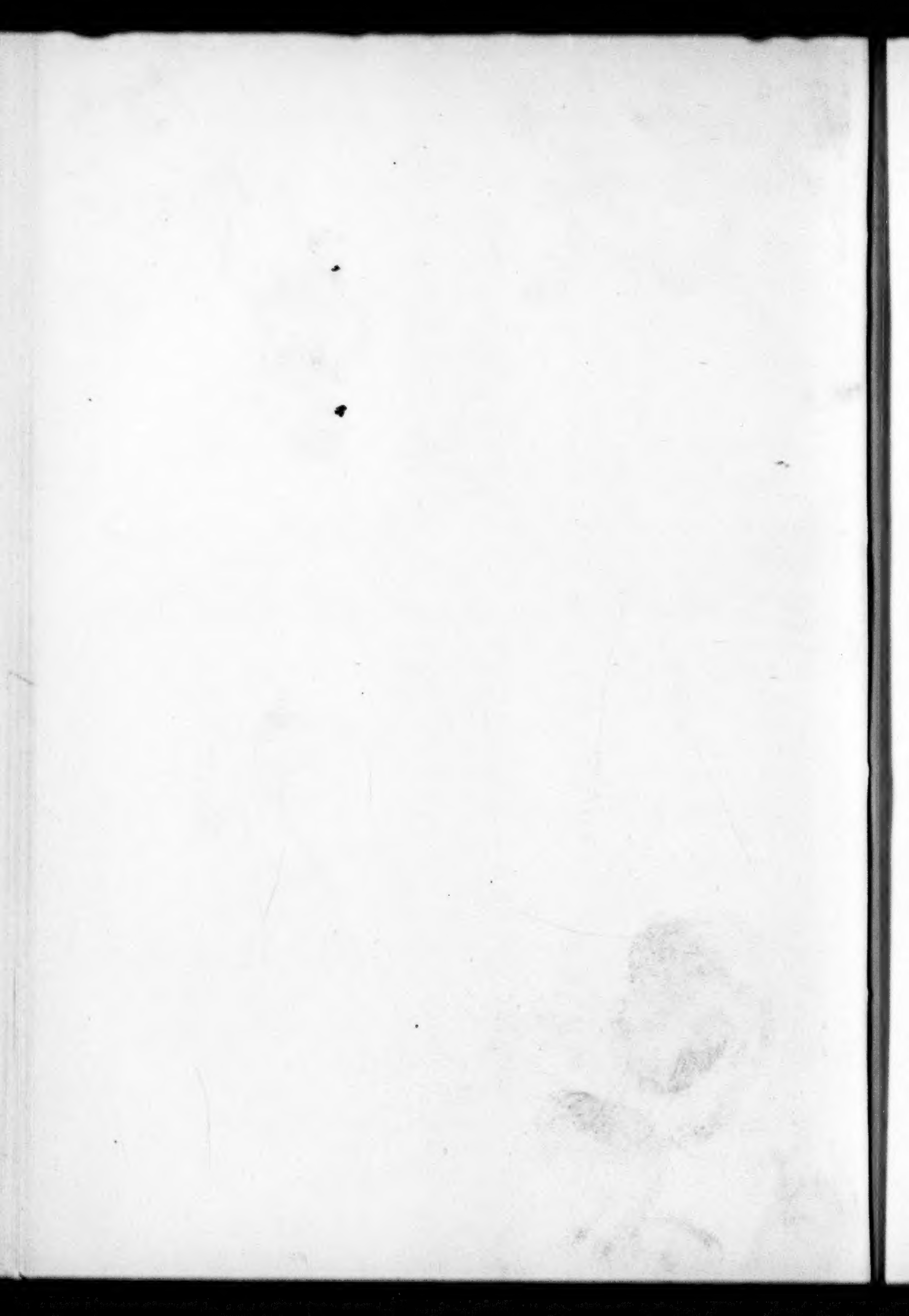
1. Innerhalb des Versuchsfehlers ist die Lichtabsorption nur abhängig von der Zusammensetzung des Komplexes.

2. Ersatz von NH_3 durch NO_3, H_2O, Cl, Br im Komplex bewirkt eine Verschiebung des Absorptionsstreifens nach dem roten Ende des Spektrums. Ersatz von NH_3 durch NO_2 bewirkt eine Verschiebung nach Violett.

3. Entsprechend den Forderungen der Elektronentheorie ist bei analogen Verbindungen die chemische Stabilität um so grösser, je weiter der Absorptionsstreifen nach Ultraviolett verschoben ist, und die photochemische Empfindlichkeit um so grösser, je steiler die Absorptionskurve ist.

Die Messungen wurden in den Jahren 1908 und 1909 zum grössten Teil im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig, zum Teil bei Herrn Prof. F. Martens im physikalischen Institut der Handelshochschule Berlin ausgeführt.





Über die Spannung, Dichte und Ausdehnung des gesättigten Wasserdampfs.

Von

Konrad W. Jurisch.

(Eingegangen am 25. 9. 12.)

I. Spannung.

Um die Spannung des gesättigten Wasserdampfs in ihrer Abhängigkeit von seinen vier Haupteigenschaften, die in den rein empirischen Formeln von Regnault, Magnus und Röntgen nicht hervortreten, nämlich:

der spezifischen Wärme bei konstantem Druck c_p,
der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen c_v,
der Dichte γ,
der Ausdehnung durch die Wärme a

als Funktion der Temperatur darzustellen, erschien es zweckmässig, die zuerst von Rankine vorgeschlagene Formel:

$$p = T^{\frac{n}{m}}$$

zu benutzen. Darin bezeichnet p den Druck des gesättigten Wasserdampfs in Kilogramm auf 1 Quadratmeter Oberfläche; T die absolute Temperatur in Graden Celsius, nach der Kelvinschen Skala gerechnet.

Aus der Zeunerschen Haupttabelle für gesättigte Wasserdämpfe[1]) zwischen $^1/_{10}$ und 14 Atmosphären Spannung, die auf den Regnaultschen Angaben beruht, sind die Werte von:

$$\frac{n}{m} = \frac{\log p}{\log T}$$

berechnet worden.

Bei Berechnung der Formel zerlegt sich $\frac{n}{m}$ von selbst in zwei Faktoren:

$$\frac{n}{m} = F.f.$$

[1]) Zeuner, Mechanische Wärmetheorie, Leipzig 1877, Tabelle 10.

Der Kürze wegen sollen die mit der Temperatur zunehmenden Funktionen „Steigen", die abnehmenden „Neigen" genannt werden.

Der erste Faktor F hat folgende Form:

$$F = \frac{\beta(\zeta + T - \sqrt{T^2 + MT + P})}{\lambda + T - \sqrt{T^2 + RT + U}} = \frac{\beta(\zeta\text{-Steige})}{\lambda\text{-Steige}}.$$

Die Koeffizienten darin haben folgende Werte:

$$\beta = +\,2{,}425.932.137.749; \quad \log = 0{,}384.87.864.6762$$
$$\zeta = +\,661{,}002.164.976; \quad \log = 2{,}820.20.288.4560$$
$$M = 2(\zeta - 1) = +\,1320{,}004.329.952$$
$$P = \zeta^2 = 436.923{,}862.102.959; \quad \log = 5{,}640.40.576.9120$$
$$\lambda = +\,332{,}865.711.497.33; \quad \log = 2{,}522.26.906.1340$$
$$R = 2(\lambda - 1) = +\,663{,}731.422.994.66$$
$$U = \lambda^2 = 110.799{,}581.890.624; \quad \log = 5{,}044.53.812.2680$$

Dieser Faktor F stellt die Abhängigkeit der Spannung des gesättigten Wasserdampfs von seinen spezifischen Wärmen c_p und c_v dar. Diese Abhängigkeit wird zum Gegenstande einer besondern Untersuchung gemacht werden.

Der zweite Faktor f ergibt sich aus der identischen Gleichung:

$$\frac{n}{m} = F . f \equiv \frac{\beta(\zeta\text{-Steige})}{\lambda\text{-Steige}} \cdot \frac{\frac{n}{m}(\lambda\text{-Steige})}{\beta(\zeta\text{-Steige})}.$$

Da die Herleitung der Formel als zweiten Faktor den Quotienten zweier Neigen verlangt, so muss der obige zweite Faktor umgeformt werden:

$$f = \frac{\frac{n}{m}(\lambda\text{-Steige})}{\beta(\zeta\text{-Steige})} \equiv \frac{\frac{1}{\beta(\zeta\text{-Steige})}}{\frac{1}{\frac{n}{m}(\lambda\text{-Steige})}} = \frac{u(\sigma\text{ Neige})}{v(\tau\text{-Neige })}.$$

Die Sollwerte von $u(\sigma$-Neige) und $v(\tau$-Neige) sind durch die reziproken Werte von $\beta(\zeta$-Steige), λ-Steige und $\frac{n}{m}$ bereits bekannt. Aus je vier Punkten berechnet, ergab sich folgende Formel:

$$f = \frac{u(\sigma - T + \sqrt{T^2 + ST + V})}{v(\tau - T + \sqrt{T^2 + NT + Q})} = \frac{u(\sigma\text{-Neige})}{v(\tau\text{-Neige})}.$$

Die Koeffizienten darin haben folgende Werte:

$u = +23{,}294.178.069.581.786;$ $\log = 1{,}367.24.739.0057$

$\sigma = +\ 0{,}088.440.099.410{\cdot}87;$ $\log = 0{,}946.64.921.9969-2$

$S = -\ 0{,}141.492.615.798.311$

$V = +23{,}390.906.552.591.255$

$v = +2{,}299.985.065.458.154;$ $\log = 0{,}361.72.501.6198$

$\tau = +228{,}421.896.520.874.2$

$N = -456{,}505.985.229.959$

$Q = +52.203{,}199.053.464.1$

Der Faktor f stellt die Abhängigkeit der Spannung des gesättigten Wasserdampfs von seiner Dichte und der Ausdehnung durch die Wärme dar; aber in sehr komplizierter Weise. Zunächst mussten statt der Dichte und der Ausdehnung ihre reziproken Titel in Rechnung gestellt werden:

$$f = \frac{\text{Dichte}}{\text{Ausdehnung}} = \frac{\dfrac{1}{\text{Ausdehnung}}}{\dfrac{1}{\text{Dichte}}} = \frac{\text{Reziproker Titel der Ausdehnung}}{\text{Spezifisches Volumen}}.$$

Aber in diesem Quotienten sind von den im Zähler und Nenner genannten Titeln nur gewisse Bestandteile stehen geblieben, während die Funktionen, welche den Verlauf der Verdampfung und der gleichzeitig stattfindenden Kondensation, also der Raumerfüllung, darstellen, sich aus Zähler und Nenner von f fortgehoben haben. Dadurch wird der Spannungsexponent $\frac{n}{m}$ tatsächlich nur abhängig von den spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen, und zwar tritt er durch den zweiten Faktor f in Beziehung zu den latenten Wärmen, die ebenfalls durch die spezifischen bestimmt werden.

Da die Raumerfüllung sich aus Zähler und Nenner fortgehoben hat, so ist f zunächst der Quotient der Raumelemente der Dichte und der Ausdehnung, oder der Quotient der reziproken Titel der Raumelemente der Ausdehnung und der Dichte.

Für diese Titel fehlen noch die Bezeichnungen, da man sie bisher nicht voneinander trennen konnte. Sie werden zur Berechnung der Dichte und der Ausdehnung gebraucht werden.

Das Produkt $F.f$ liefert die Werte des Spannungsexponenten $\frac{n}{m}$:

$$\frac{n}{m} = \frac{\beta(\zeta\text{-Steige})}{\lambda\text{-Steige}} \cdot \frac{u(\sigma\text{-Neige})}{v(\tau\text{-Neige})}.$$

Der Exponent der adiabatischen Zustandsänderung des gesättigten Wasserdampfs lässt sich hiernach für jedes Temperaturgefälle als geometrisches Mittel mit Genauigkeit berechnen. Wenn der Dampf feucht oder überhitzt ist, so sind noch entsprechende Faktoren erforderlich[1]).

Wenn man die vier Hyperbelzweige auf andere Weise zusammenfasst, indem man sowohl die Zähler von F und f, als auch die Nenner miteinander multipliziert, so erhält man die Werte von n und m im einzelnen.

Diese Gruppierung dient wesentlich zur Kontrolle der ganzen Rechnung. Man sieht, dass man von $T = 273$ an aufwärts praktisch $n = +1$ setzen darf, so dass:

$$\frac{n}{m} = \frac{1}{(\lambda\text{-Steige}) \,.\, v(\tau\text{-Neige})} = \frac{1}{m}.$$

Die Berechnungen zeigen, dass zwischen 0,1 und 14 Atm. die Werte der hier mitgeteilten Formel durchweg bis zur vierten Dezimalstelle oder fünften Zahlenstelle mit den aus Regnaults Formeln ermittelten Werten des Spannungsexponenten $\frac{n}{m}$ übereinstimmen. Erst in der fünften Dezimalstelle oder der sechsten Zahlenstelle ergaben sich Abweichungen. Dabei ist zu bedenken, dass die Messungen von Temperatur und Druck des gesättigten Wasserdampfs und die ausgleichende Spannungskurve, welche Regnault als Grundlage für seine Rechnungen benutzte, kaum bis auf 0,0001 genau waren.

II. Dichte.

Die Dichte ist das Produkt aus Raum mal Raumerfüllung oder eine Verhältniszahl, welche angibt, in welchem Grade die Raumeinheit mit Materie erfüllt ist. Der einfachste Ausdruck dieser Beziehung ist das Gewicht der Volumeinheit. Zeuner gibt in seiner Tabelle 10 die Dichte des gesättigten Wasserdampfs an als γ Kilogramm Gewicht von 1 Kubikmeter des gesättigten Dampfs. Aus dieser Tabelle ist die Grundlage für die Berechnungen gebildet worden.

Navier, Pambour und Zeuner haben Formeln angegeben[2]), durch welche die Dichte als Funktion der Spannung dargestellt wurde. Da letztere jetzt als Funktion der Temperatur bekannt ist, so kann die Dichte auch direkt als Funktion der Temperatur dargestellt werden.

Wenn man das Raumelement der Dichte als Dampfraum bei konstantem Volumen D_v, und das Raumelement der Ausdehnung

[1]) Vgl. Zeuner, loc. cit. S. 342 u. 555.

[2]) Zeuner, loc. cit. S. 294.

als Dampfraum bei konstantem Druck D_p bezeichnet, so ist schon gesagt worden, dass der zweite Faktor in der identischen Gleichung des Spannnngsexponenten:

$$f = \frac{\frac{n}{m}(\lambda\text{-Steige})}{\beta(\zeta\text{-Steige})} = \frac{D_v}{D_p}$$

ist, weil die Raumerfüllung sich aus Zähler und Nenner fortgehoben hat. In dieser Formel darf man aber nicht ohne weiteres Zähler = Zähler und Nenner = Nenner setzen, sondern die Berechnung der Formel erfordert, dass man vorher Zähler und Nenner der linken Seite mit 2 multipliziert:

$$\frac{2\frac{n}{m}(\lambda\text{-Steige})}{2\beta(\zeta\text{-Steige})} = \frac{D_v}{D_p}.$$

Diese mathematische Notwendigkeit hat folgende physikalische Erklärung: Beim Wasserdampf, Sauerstoff und Wasserstoff entsprechen zwei Volumteile einem Molekül. Die Raumerfüllung E aber zählt die Anzahl der einzelnen Moleküle in einer unbekannten Raumeinheit, die also in Wirklichkeit eine doppelte Einheit bedeutet. Um daher die beiden Faktoren der Dichte auf dieselbe Raumgrösse zu bringen, muss man die Dampfräume mit 2 multiplizieren.

Erst dann darf man setzen:

$$2\frac{n}{m}(\lambda\text{-Steige}) = D_v$$

und:

$$2\beta(\zeta\text{-Steige}) = D_p.$$

Der letztere Ausdruck wird erst in der Berechnung der Ausdehnung benutzt werden. Wenn man in den erstern, der zur Berechnung der Dichte dient, für $\frac{n}{m}$ seinen Wert einsetzt, so hat man:

$$D_v = 2\frac{n}{m}(\lambda\text{-Steige}) = 2\beta(\zeta\text{-Steige})\cdot\frac{u(\sigma\text{-Neige})}{v(\tau\text{-Neige})}.$$

Man sieht, dass die Spannungsveränderung bei konstantem Volumen sich durch den Faktor $\frac{n}{m}$ kenntlich macht, der in D_p fehlt, und dass beide Raumelemente sich nur durch den Faktor f unterscheiden.

Da für alle Temperaturen von $T = 273$ aufwärts praktisch das Produkt:

$$\beta(\zeta\text{-Steige}).u(\sigma\text{-Neige}) = +1$$

ist, so darf man angenähert schreiben:

$$D_v = \frac{2}{v\,(\tau\text{-Neige})}\,.$$

Die Raumerfüllung E, welche sich aus Zähler und Nenner von f fortgehoben hat, ist der Quotient aus der Verdampfung V dividiert durch die Kondensation K. Es ist gleichgültig, nach welchen Einheiten man die Verdampfung ausdrückt, da für die Kondensation dieselben Einheiten gelten, so dass die Bestimmungsfaktoren sich aus Zähler und Nenner fortheben. Demnach hat man:

$$E = \frac{V}{K}\,.$$

Die Verdampfung V wird durch folgende Formel dargestellt:

$$V = {}^1\!/_2 w\,(e + T + \sqrt{T^2 + LT + e^2}) = {}^1\!/_2 w\,(e\text{-Steige}).$$

Die Koeffizienten darin haben folgende Werte:

$^1\!/_2 w = +\,0{,}348.174.297.593$; log $= 0{,}541.79.670.9900 - 1$;
$e = -\,303{,}711.865.814$; log $= 2{,}482.46.176.0946$;
$L = -\,566{,}953.561.175.04$;
$e^2 = 92.240{,}897.436.232.976$.

Die Kondensation K ist das Produkt aus der Anzahl der Gelegenheiten G zur Kondensation mal dem Bruchteil B der Gelegenheiten, welcher in Kondensation endigt. Dabei können die nicht benutzten Gelegenheiten durch Fälle spontaner Kondensation ersetzt werden. In dem Gebiet, in welchem der Bruchteil grösser als Eins ist, ist die Zahl der Fälle spontaner Kondensation grösser als die Anzahl der Gelegenheiten dazu. Wenn der Bruchteil gleich Eins ist, so ist die Anzahl der Fälle spontaner Kondensation gleich der Anzahl der nicht benutzten Gelegenheiten. Man hat also:

$$E = \frac{V}{K} = \frac{V}{G\,.\,B}\,.$$

Die Gelegenheiten G zur Kondensation werden durch Zusammenstösse zwischen Dampf- und Flüssigkeitsmolekülen oder auch durch Zusammenstösse bestimmter Art zwischen Dampfmolekülen untereinander geboten. Sie nehmen folgenden Verlauf:

$$G = {}^1\!/_2 k\,(g + T + \sqrt{T^2 + CT + g^2}) = {}^1\!/_2 k\,(g\text{-Steige}).$$

Die Koeffizienten darin haben folgende Werte:

$^1\!/_2 k = +\,10690{,}274.044.456.18$; log $= 4{,}028.98.883.6977$;
$g = -\,491{,}710.179.198$; log $= 2{,}691.70.920.0245$;
$C = -\,969{,}402.495.822.840$;
$g^2 = 241.778{,}900.326.929.272$.

Die **Bruchteile** B verlaufen auf einer Kurve, welche mit genügender Genauigkeit aus 7 Punkten berechnet worden ist:

$$B = +x + \frac{y}{T^{13}} + \frac{z}{T^{21}} + \frac{r}{T^{25}} + \frac{s}{T^{27}} + \frac{t}{T^{28}} + \frac{u}{T^{29}} = (x\text{-Neige}).$$

Die Koeffizienten darin haben folgende Werte:

$x = +\,0{,}000.000.\overset{-7}{3}25.204.694.496;$ $\log = 0{,}512.15.680.7218 - 7;$

$y = +\,\overset{30}{3}.607.528.359.123.09;$ $\log = 30{,}557.20.975.3689;$

$z = +\,\overset{50}{4}89.898.737.222.689.76;$ $\log = 50{,}690.10.632.1454;$

$r = -\,\overset{62}{4}00.780.676.957.658.54;$ $\log = 62{,}602.90.677.6730;$

$s = +\,\overset{68}{2}23.597.022.301.382.25;$ $\log = 68{,}349.46.601.5674;$

$t = -\,\overset{70}{9}2.934.558.433.926.282;$ $\log = 70{,}968.17.723.7847;$

$u = +\,\overset{73}{1}0.972.768.452.581.775;$ $\log = 73{,}040.31.621.5131.$

Der Wert der **Bruchteile** für $T = 373$ musste ohne Benutzung von Logarithmen berechnet worden.

Die unerwartet hohe 29. Potenz ist diejenige **ganze** Potenz, welche den **kleinsten** positiven Wert von x, also die höchste Asymptote von γ liefert. Die (x-Neige), d. i. der positive Zweig der B-Kurve, hat kein Maximum und kein Minimum, sondern nähert sich beständig ihrer Asymptote x.

Das Produkt aus Gelegenheiten mal Bruchteilen liefert die **Kondensation** K:

$$K = G \,.\, B = {}^1\!/_2 k\,(g\text{-Steige}) \,.\, (x\text{-Neige}).$$

In dem Quotienten aus Verdampfung V, dividiert durch die Kondensation K erhält man die **Raumerfüllung** E:

$$E = \frac{V}{K} = \frac{V}{G \,.\, B} = \frac{{}^1\!/_2 w\,(e\text{-Steige})}{{}^1\!/_2 k\,(g\text{-Steige}) \,.\, (x\text{-Neige})}.$$

Das Produkt aus Dampfraum bei konstantem Volumen D_v mal der Raumerfüllung E liefert die **Dichte** γ des gesättigten Wasserdampfs ausgedrückt in kg pro cbm:

$$\gamma = D_v \,.\, E = 2\beta\,(\zeta\text{-Steige}) \cdot \frac{u\,(\sigma\text{-Neige})}{v\,(\tau\text{-Neige})} \cdot \frac{{}^1\!/_2 w\,(e\text{-Steige})}{{}^1\!/_2 k\,(g\text{-Steige}) \,.\, (x\text{-Neige})}.$$

Die Berechnung ergibt, dass die grösste Abweichung von der **Zeuner**schen Tabelle bei 7 Atm. eintritt und auch hier nur eine Einheit der vierten Dezimalstelle oder der fünften Zahlenstelle ausmacht: $\gamma = 3{,}7710$ statt $3{,}7711$ bei **Zeuner**.

Die grösste Dichte, die der gesättigte Wasserdampf jemals erreichen kann, ehe er der Dissociation anheimfällt, ist hiernach nur etwas grösser, als die halbe Dichte des flüssigen Wassers.

III. Spezifisches Volumen.

Das spezifische Volumen des gesättigten Wasserdampfs, welches Zeuner s nennt, ist als reziproker Titel der Dichte ebenso kompliziert zusammengesetzt, wie diese.

$$s = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{D_v} \cdot \frac{1}{E} = \frac{1}{2\beta\,(\zeta\text{-Steige})} \cdot \frac{v\,(\tau\text{-Neige})}{u\,(\sigma\text{-Neige})} \cdot \frac{{}^1\!/_2 k\,(g\text{-Steige}).(x\text{-Neige})}{{}^1\!/_2 w\,(e\text{-Steige})}.$$

Die Berechnung zeigt, dass die auf vier Dezimalstellen gekürzten Näherungswerte von s mit den aus Zeuners Tabelle erhaltenen und ebenfalls auf vier Dezimalstellen beschränkten Werten von s durchweg übereinstimmen. Die berechnete Formel gibt also die Zeunersche Tabelle genau wieder. Dass die Übereinstimmung hier grösser erscheint, als bei der Dichte, rührt daher, dass z. B. bei 7 Atm. γ fünf Zahlenstellen erfordert: 3,7711; s aber nur vier: 0,2152. Die hier mitgeteilten Formeln liefern aber vier Zahlenstellen genau; erst die fünfte Zahlenstelle kann um eine Einheit abweichen.

IV. Ausdehnung.

Die Ausdehnung a des gesättigten Wasserdampfs durch die Wärme konnte bisher nicht von der Dichte getrennt werden. Zeuner hat loc. cit. S. 562 solche Trennung, aber in anderer Weise, nur für überhitzten Dampf vorgenommen. Die Ausdehnung a ist gleich dem Produkt aus Dampfraum bei konstantem Druck D_p mal der Raumerfüllung E:

$$a = D_p . E = 2\beta\,(\zeta\text{-Steige}) \cdot \frac{{}^1\!/_2 w\,(e\text{-Steige})}{{}^1\!/_2 k\,(g\text{-Steige}).(x\text{-Neige})}$$

Die Ausdehnung ist hier in anderer, als der sonst üblichen Weise dargestellt. Die Formel gibt an, dass bei der Temperatur T 1 cbm des gesättigten Wasserdampfs infolge der Ausdehnung durch die Wärme allein a kg wiegt. Der veränderliche Ausdehnungskoeffizient α für Volumänderung mag hieraus berechnet werden.

Man erkennt, dass Dichte und Ausdehnung vermöge der gleichen Raumerfüllung E sehr nahe zusammenliegen, dass sie aber nicht identisch sind. Sie unterscheiden sich durch den Faktor f, welcher nur bei $T = 395{,}656$ gleich Eins wird.

Da die Dichte γ und die Ausdehnung a die Formeln haben:

$$\gamma = 2\beta\,(\zeta\text{-Steige}) \cdot \frac{u\,(\sigma\text{-Neige})}{v\,(\tau\text{-Neige})} \cdot \frac{{}^1\!/_2\,w\,(e\text{-Steige})}{{}^1\!/_2\,k\,(g\text{-Steige}).(x\text{-Neige})}$$

$$a = 2\beta\,(\zeta\text{-Steige}) \cdot \frac{{}^1\!/_2\,w\,(e\text{-Steige})}{{}^1\!/_2\,k\,(g\text{-Steige}).(x\text{-Neige})}$$

so ist der Quotient aus Dichte und Ausdehnung, welcher den zweiten Faktor f des Spannungsexponenten bildet, indem $2\beta\,(\zeta\text{-Steige}).E$ sich fortheben:

$$\frac{\text{Dichte}}{\text{Ausdehnung}} = \frac{\gamma}{a} = \frac{D_v}{D_p} = \frac{u\,(\sigma\text{-Neige})}{v\,(\tau\text{-Neige})} = f$$

V. Dehnvolumen.

Das Dehnvolumen d des gesättigten Wasserdampfs ist der reziproke Titel der Ausdehnung a:

$$d = \frac{1}{a} = \frac{1}{D_p} \cdot \frac{1}{E} = \frac{1}{2\beta\,(\zeta\text{-Steige})} \cdot \frac{{}^1\!/_2\,k\,(g\text{-Steige}).(x\text{-Neige})}{{}^1\!/_2\,w\,(e\text{-Steige})}.$$

Die Benennung von d ist folgende: 1 kg gesättigter Wasserdampf erfüllt infolge der Ausdehnung durch die Wärme unter Ausschluss der durch die Dichte bewirkten Veränderung d cbm.

In Worten kann man die Erscheinungen der Ausdehnung und des Dehnvolumens zu folgendem Satz zusammenfassen:

Je kleiner der Raum wird, in welchem sich eine bestimmte Anzahl Dampfmoleküle zusammendrängt, um so stärker dehnt sich dieser erfüllte Raum durch Zuführung von Wärme aus.

Die Probe auf die Richtigkeit der Rechnung ergab:

$$\frac{\text{Dichte}}{\text{Ausdehnung}} = \frac{\dfrac{1}{\text{Ausdehnung}}}{\dfrac{1}{\text{Dichte}}} = \frac{\text{Dehnvolumen}}{\text{Spezifisches Volumen}} = \frac{d}{s}$$

$$= \frac{1}{\dfrac{v\,(\tau\text{-Neige})}{u\,(\sigma\text{-Neige})}} = \frac{u\,(\sigma\text{-Neige})}{v\,(\tau\text{-Neige})} = f$$

Schlusswort.

Die hier mitgeteilten Formeln geben nicht nur die darzustellenden Tabellen innerhalb des möglichen Fehlers genau wieder, sondern sie haben auch im ganzen und in allen Teilen die physikalisch richtigen Grenzwerte für $T = 0$ und $T = \infty$, soweit sie überhaupt erkennbar sind.

Besprechung.

Der Spannungsexponent in der Formel $p = T^{\frac{n}{m}}$, worin p den Druck in Kilogrammen auf 1 qm und T die Temperatur in Graden Celsius, nach der Kelvinschen Skala gerechnet, bedeutet, oder:

$$\frac{n}{m} = \frac{\log p}{\log T}$$

wird dargestellt durch die Formel:

$$\frac{n}{m} = F.f = \frac{\beta\,(\zeta\text{-Steige})}{\lambda\text{-Steige}} \cdot \frac{u\,(\sigma\text{-Neige})}{v\,(\tau\text{-Neige})}.$$

Über die Entstehung dieser Formel sei bemerkt: Die Kurve des Spannungsexponenten $\frac{n}{m}$ lässt nur vier formbildende Eigenschaften des gesättigten Wasserdampfs zu, welche sich in erster Annäherung aus fünf Punkten durch ein System von vier geraden Linien darstellen lassen. Diese vier formbildende Eigenschaften können nur die vier Haupteigenschaften des gesättigten Wasserdampfs sein:

die spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p,
die spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_v,
die Dichte γ,
die Ausdehnung durch die Wärme a.

Unter den vier geraden Linien der ersten Annäherung sind zwei ansteigende und zwei absteigende. Da die ansteigenden nach ihrer Lage unmöglich die Dichte und die Ausdehnung darstellen können, so müssen sie durch die spezifischen Wärmen bestimmt sein. Folglich bleiben für die absteigenden Linien die reziproken Titel der Dichte und der Ausdehnung übrig.

Bei der Berechnung des ersten Faktors F hat sich der Faktor 0,5 aus Zähler und Nenner fortgehoben, so dass der erste Faktor vollständig lautet:

$$F = \frac{{}^1/_2\,\beta\,(\zeta\text{-Steige})}{{}^1/_2\,(\lambda\text{-Steige})}.$$

Sobald man Zähler und Nenner von F im einzelnen gleich andern Grössen setzen will, müssen diese vollständigen Ausdrücke benutzt werden. Wenn es sich bloss um Verhältnisse handelt, kann man Zähler und Nenner mit 2 multiplizieren.

Dieser erste Faktor F kann nach Anlage der Formel nur durch die spezifischen Wärmen c_p und c_v bestimmt sein, während die beiden andern Haupteigenschaften des gesättigten Wasserdampfs: seine Dichte

und seine Ausdehnung, mit ihren reziproken Titeln erst im zweiten Faktor f zur Geltung kommen.

Nach dem Verlauf von $^1/_2\beta$ (ζ-Steige) und $^1/_2$ (λ-Steige), und den angenähert bekannten Werten von c_p und c_v kommen bloss zwei Möglichkeiten in Betracht. Entweder ist:

$$\frac{^1/_2\beta\,(\zeta\text{-Steige})}{^1/_2\,(\lambda\text{-Steige})} = \delta\cdot\frac{c_p}{c_v} \text{ oder } = \delta\cdot\frac{c_p}{c_p - c_v},$$

wobei δ einen noch unbekannten Koeffizienten bezeichnet. In beiden Fällen ergibt sich:

$$^1/_2\beta\,(\zeta\text{-Steige}) = \delta\cdot c_p.$$

In betreff der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen c_v besteht noch eine Unsicherheit, die erst behoben werden könnte, wenn der Wert von c_v für irgend eine Temperatur auf anderem Wege genau ermittelt würde.

Wegen dieser Unsicherheit soll hier die zweite Möglichkeit, dass $F = \delta\cdot\frac{c_p}{c_p - c_v}$ wäre, ausser acht gelassen, und nur die erste Möglichkeit, dass $F = \delta\cdot\frac{c_p}{c_v}$ ist, geprüft werden.

Zeuner führt loc. cit. S. 551 an, dass Regnault für c_p folgende Werte fand:

$$c_p = 0{,}46881, \quad 0{,}48111, \quad 0{,}48080, \quad 0{,}47963.$$

Der grösste darunter ist 1,026 mal so gross, als der kleinste. Unter Fortlassung des ersten, den Regnault für ungenau hielt, liefern die übrigen das Mittel:

$$c_p = 0{,}4805.$$

Zeuner sieht diesen Wert als konstant an, während er sich nach der Spannungskurve proportional mit β (ζ-Steige) ändert, und zwar fordert die Spannungskurve für alle Temperaturen die Gleichung:

$$^1/_2\beta\,(\zeta\text{-Steige}) = \delta\,.\,c_p \quad \text{oder:} \quad \beta\,(\zeta\text{-Steige}) = 2\,\delta\,.\,c_p.$$

Für den Regnaultschen Wert $c_p = 0{,}4805$ tritt diese Gleichheit, wenn $\delta = +1$ wäre, bei ungefähr 6 Atm. ein. Es mag erwähnt werden, dass Rankine einen erheblich kleinern Wert von c_p fand (0,305; vgl. Zeuner, loc. cit. S. 570).

Akerman veröffentlichte 1891 folgende Ermittlungen der spezifischen Wärme c_p des gesättigten Wasserdampfs[1]):

[1]) Aus Lunges Taschenbuch 1900, S. 58 entnommen, wo auch E. Blass, „Stahl und Eisen", 1892, S. 893, angeführt wird.

Temperatur		c_p nach Åkerman	$^1/_2\beta$ (ζ-Steige)	Temperatur		c_p nach Åkerman	$^1/_2\beta$ (ζ-Steige)
T	t			T	t		
0	−273	—	0	1000	727	—	0,7304
273	0	0,427	0,3546	1073	800	0,631	—
373	100	0,454	0,4376	1173	900	0,685	—
468,53	195,53	—	0,5032	1273	1000	0,679	0,7985
473	200	0,480	0,505 gesch.	1373	1100	0,703	—
500	227	—	0,5225	1473	1200	0,726	—
573	300	0,506	—	1573	1300	0,750	—
673	400	0,532	—	1673	1400	0,773	—
773	500	0,557	—	1773	1500	0,796	—
873	600	0,582	—	1873	1600	0,789	—
973	700	0,607	—	$+\infty$	$+\infty$	—	1,212.966

Diese Werte von Åkerman kommen den Werten von $^1/_2\beta$ (ζ-Steige) sehr erheblich näher, als die Zeunersche Konstante $c_p = 0{,}4805$, deren Wert c_p nach Åkerman erst oberhalb 14 Atm. erreicht.

Die von Zeuner, S. 565, berechneten Werte von c_v nehmen bei steigender Temperatur ab, aber nur, weil c_p irrtümlicherweise als konstant angesehen wurde. Für $T = 373$ oder $t = 100$ wurde das Verhältnis $\frac{c_p}{c_v} = 1{,}3713$ ermittelt. Daraus ergab sich der Wert $c_v = 0{,}3504$. Dieser Wert weicht von dem entsprechenden Werte von $^1/_2$ (λ-Steige) $= 0{,}2643$ so stark ab, dass man mit Schlüssen noch warten muss, bis c_v auf anderem Wege ermittelt sein wird.

Der zweite Faktor f ergibt sich aus einer identischen Gleichung und Umstellung in die reziproken Werte. Durch Fortheben bleiben in diesem Faktor bloss Teile übrig, welche durch die spezifischen Wärmen bestimmt werden, und zwar in der verwickelten Form, die sich in der Verdampfungswärme r und der innern latenten Wärme ϱ darbietet. Daher ist zu prüfen, welche Beziehung besteht zwischen:

$$f = \frac{u\,(\varrho\text{-Neige})}{v\,(\tau\text{-Neige})} \quad \text{und:} \quad \frac{\varrho + Apu}{\varrho} \quad \text{oder} \quad \frac{r}{\varrho}.$$

Clausius, Abh. S. 217 (Zeuner, S. 284 u. 267), stellt die Verdampfungswärme $r = \varrho + Apu$ als eine lineare Funktion der Temperatur t dar:

$$r = 607 - 0{,}708\,t,$$

obgleich sie nach Ersetzung von t durch $T - 273$ physikalisch eine Kurve von der Form u (σ-Neige) verlangt. Denn ohne solchen Bestandteil könnte die Spannungskurve nicht zustande kommen. Regnault hat die Formel um zwei Glieder bereichert, ohne sie dadurch erheblich zu verbessern.

Die innere latente Wärme ϱ wird von Zeuner, S. 283, ebenfalls linear dargestellt als:

$$\varrho = 575{,}40 - 0{,}791\,t,$$

obgleich sie nach Ersetzung von t durch $T - 273$ physikalisch eine Kurve von der Form v(τ-Neige) erfordert. Denn ohne solchen Bestandteil könnte die Spannungskurve nicht zustande kommen.

Diese beiden geraden Linien von Clausius und Zeuner entsprechen den beiden sich senkenden geraden Linien der ersten Annäherung der Formel des Spannungsexponenten. Die beiden geneigten geraden Linien, sowohl der ersten Annäherung, als auch diejenigen von Clausius und Zeuner, sind Sehnen der wahren Kurven.

Da andere Hilfsmittel nicht zu Gebote stehen, so müssen diese benutzt werden. Bei allen Verschiedenheiten der Angaben darf man doch annehmen, dass die hier erforderlichen Zahlen am genauesten für $T = 373$ oder $t = 100$ ermittelt worden sind.

Um nun zu prüfen, wie die Spannungsformel mit den spezifischen und latenten Wärmen zusammenhängt, sollen die angeführten Werte für $T = 373$ oder $t = 100$ mit Koeffizienten a_1, a_2, a_3, a_4 versehen werden, also:

$$\frac{n}{m} = \frac{\beta\,(\zeta\text{-Steige})}{\lambda\text{-Steige}} \cdot \frac{u\,(\sigma\text{-Neige})}{v\,(\tau\text{-Neige})} = F.f = \frac{a_1 \cdot c_p}{a_2 \cdot c_v} \cdot \frac{a_3\,(\varrho + Apu)}{a_4 \cdot \varrho}.$$

Die Werte der Formel des Spannungsexponenten für $T = 373$ sind folgende:

$$\frac{n}{m} = \frac{0{,}875.269.5}{0{,}528.627.1} \cdot \frac{1{,}142.505.2}{1{,}211.898.0}$$
$$= 1{,}655.741 \times 0{,}942.740 = 1{,}560.934.$$

Die Werte der spezifischen und latenten Wärmen für $t = 100$ nach Zeuner sind in die folgende Gleichung eingesetzt worden:

$$\frac{n}{m} = \frac{a_1 \cdot 0{,}4805}{a_2 \cdot 0{,}3504} \cdot \frac{a_3 \cdot 536{,}5}{a_4 \cdot 496{,}3}.$$

Um die Gleichheit herzustellen, müssen die Koeffizienten folgende Werte haben:

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= 1{,}821.580.7 \\ a_2 &= 1{,}508.638.9 \end{aligned}\right\} \frac{a_1}{a_2} = b_1 = 1{,}207.433.21;\ \log = 0{,}081.86.311.8,$$

ferner:

$$\left.\begin{aligned} a_3 &= 0{,}002.129.553.05 \\ a_4 &= 0{,}002.441.865.83 \end{aligned}\right\} \frac{a_3}{a_4} = b_2 = 0{,}872.100.757;$$
$$\log = 0{,}940.56.666.7 - 1,$$

oder, wenn man die beiden Faktoren b_1 und b_2 vereinigt:

$$b_1 b_2 = z = 1{,}053.003.426;\ \log = 0{,}022.42.978.5.$$

Demnach ist:

$$\frac{n}{m} = 1{,}053.003.426 \cdot \frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{\varrho + Apu}{\varrho}.$$

Hierin ist der Faktor z nur wenig grösser, als der Quotient aus der grössten und kleinsten Regnaultschen Zahl für c_p. Das Ergebnis würde sich auch nicht ändern, wenn man den Åkermanschen Wert von $c_p = 0{,}454$ benutzen wollte, solange man den Zeunerschen Wert von $\frac{c_p}{c_v} = 1{,}3713$ beibehielte.

Die Frage, ob der Koeffizient z in Wirklichkeit gleich Eins ist, ob also, wie man nach Entstehung der Formel annehmen muss, die Gleichung besteht:

$$\frac{n}{m} = \frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{\varrho + Apu}{\varrho}$$

kann jetzt noch nicht beantwortet werden. Aber in dieser Formel steckt der Grund, weshalb die angenäherten Formeln der mechanischen Wärmetheorie in gewissen Fällen versagen, wie Zeuner, S. 144, selbst anführt.

Die Formel des Spannungsexponenten:

$$\frac{n}{m} = F.f = \frac{\beta\,(\zeta\text{-Steige})}{\lambda\text{-Steige}} \cdot \frac{u\,(\sigma\text{-Neige})}{v\,(\tau\text{-Neige})}$$

muss als einheitliches Ganzes aufgefasst werden. Bei Berechnung der vier geraden Linien der ersten Annäherung haben sich die vier Richtungskoeffizienten so eingerichtet, dass nur β von ± 1 verschieden ist. Es ist daher sehr wohl möglich, dass der Koeffizient β, welcher hier ausschliesslich mit ζ-Steige verbunden erscheint, aus zwei Faktoren β_1 und β_2 besteht, von denen nur der erstere β_1 in dem ersten Faktor F stehen sollte, um diesen gleich $\frac{c_p}{c_v}$ zu machen; während der zweite Faktor β_2 mit $u(\sigma\text{-Neige})$ zu verbinden wäre, um den zweiten Faktor f gleich $\frac{\varrho + Apu}{\varrho}$ zu machen.

Ja, man könnte alle 4 Richtungskoeffizienten in ihrer ursprünglichen Grösse wieder herstellen, indem man β auf die Form $\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ und β_2 auf die Form $\frac{\alpha_3}{\alpha_4}$ brächte. Die vollständige Formel des Spannungsexponenten würde dann lauten:

$$\frac{n}{m} = \frac{{}^1\!/_2\,\alpha_1\,(\zeta\text{-Steige})}{{}^1\!/_2\,\alpha_2\,(\lambda\text{-Steige})} \cdot \frac{\alpha_3 u\,(\sigma\text{-Neige})}{\alpha_4 v\,(\tau\text{-Neige})}$$

Diese Zerlegung des Koeffizienten β kann leider erst vorgenommen werden, nachdem die spezifischen Wärmen c_p und c_v für irgendeine Temperatur, z. B. für 100°, mit ausreichender Genauigkeit bestimmt sein werden.

Man erkennt, dass die Werte der Formeln des Spannungsexponenten und der Dichte durch solche Zerlegung von β in zwei Faktoren nicht verändert werden, dass dagegen die Formel der Ausdehnung event. einer Korrektur bedarf. Wenn man D_v durch β dividiert und dafür den ersten Faktor mit β_1 und den zweiten β_2 multipliziert, so bleibt der Wert von D_v unverändert; wenn man aber in D_p, welches nur den ersten Faktor enthält, β_1 an die Stelle von β setzt, so fallen D_p und damit a in dem Verhältnis $\beta : \beta_1$ kleiner aus. Daher müsste man das abgeänderte D_p mit $\frac{\beta}{\beta_1}$, d. h. mit β_2 multiplizieren, um die Formelwerte zu erhalten. Die Formelwerte von D_p und a müssten also mit $\frac{\beta_1}{\beta}$ multipliziert werden, um die kleinern, β_1 entsprechenden Werte zu erhalten.

Wegen der Unsicherheit der Werte der spezifischen Wärmen kann jetzt die Beziehung zwischen den spezifischen und den latenten Wärmen aus dieser Formel ebenfalls noch nicht zahlenmässig ermittelt werden. Aber auch ohne diese Beziehungen zu kennen, kann man für die Dichte γ und die Ausdehnung a folgende Formeln hinschreiben:

$$\gamma = G \,.\, c_p \cdot \frac{\varrho + Apu}{\varrho} \cdot E = G \,.\, c_v \cdot \frac{n}{m} \cdot E$$

$$a = H \,.\, c_p \,.\, E$$

Darin bedeutet E die Raumerfüllung; G und H sind Bestimmungskoeffizienten für Kilogramme und Kubikmeter, und zwar ist

$$G = \frac{\beta_1}{\beta} H.$$

Um von den Werten, welche bei Zerlegung von β in die Formen $\beta_1 \beta_2$ und $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \cdot \frac{\alpha_3}{\alpha_4}$ sich einstellen, eine angenäherte Vorstellung zu gewinnen, kann man die Gleichung:

$$\frac{n}{m} = F \,.\, f = \frac{\beta\,(\zeta\text{-Steige})}{\lambda\text{-Steige}} \cdot \frac{u\,(\sigma\text{-Neige})}{v\,(\tau\text{-Neige})} = \frac{\beta_1\,(\zeta\text{-Steige})}{\lambda\text{-Steige}} \cdot \frac{\beta_2 u\,(\sigma\text{-Neige})}{v\,(\tau\text{-Neige})}$$

$$= \frac{{}^1\!/_2\,\alpha_1\,(\zeta\text{-Steige})}{{}^1\!/_2\,\alpha_2\,(\lambda\text{-Steige})} \cdot \frac{\alpha_3 u\,(\sigma\text{-Neige})}{\alpha_4 v\,(\tau\text{-Neige})} = \frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{\varrho + Apu}{\varrho}$$

als richtig annehmen, und die Zeunerschen Werte für $T = 373$ oder $t = 100^0$:

$$\left.\begin{array}{r}\varrho + Apu = 536{,}5\\ \varrho = 496{,}3\end{array}\right\} \frac{\varrho + Apu}{\varrho} = 1{,}080.999.4;\ \log = 0{,}033.82.545$$

beibehalten. Dann ergibt sich unter Benutzung der Formelwerte aus:

$$\beta_2 f = \beta_2 . 0{,}942 \cdot 740.4 = 1{,}080.999.4:$$

$$\beta_2 = \frac{1{,}080.999.4}{0{,}942.740 \cdot 4} = 1{,}146.656.487.55;\ \log = 0{,}059.43.333.3327,$$

mithin:

$$\beta_1 = \frac{\beta}{\beta_2} = \frac{2{,}425.932.137.75}{1{,}146.656.487.55} = 2{,}115.657.257.04;$$
$$\log = 0{,}325.44.531.3435.$$

Demnach ist der Faktor der Ausdehnung:

$$\frac{\beta_1}{\beta} = \frac{1}{\beta_2} = 0{,}872.100.762.06;\ \log = 0{,}940.56.666.6673 - 1$$

$$2\frac{\beta_1}{\beta} = 1{,}744.201.524.12;\ \log = 0{,}241.59.666.2337,$$

$$4\frac{\beta_1}{\beta} = 3{,}488 \cdot 403.048.24;\ \log = 0{,}542.62.665.8001.$$

Weiter ergeben sich:

$$\alpha_3 = \frac{\varrho + Apu}{u\,(\sigma\text{-Neige})} = \frac{536{,}5}{1{,}142.505.2} = 469{,}582.103.705;$$
$$\log = 2{,}671.71.153.7043,$$

$$\alpha_4 = \frac{\varrho}{v\,(\tau\text{-Neige})} = \frac{496{,}3}{1{,}211.898} = 409{,}522.911.838;$$
$$\log = 2{,}612.27.820.3716.$$

Ferner ist allgemein:

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{n}{m} \cdot \frac{\varrho}{\varrho + Apu} = \frac{\beta_1}{\beta} \cdot F,$$

oder speziell für $T = 373$:

$$\frac{c_p}{c_v} = 1{,}443.973.006.545;\ \log = 0{,}159 \cdot 55 \cdot 907.4533,$$

darin ist allgemein:

$$c_p = {}^1/_2\, \alpha_1\, (\zeta\text{-Steige})$$
$$c_v = {}^1/_2\, \alpha_2\, (\lambda\text{-Steige}).$$

Von α_1 und α_2 ist nur ihr Verhältnis $\beta_1 = 2{,}115.657.257.04$ bekannt. Ihre Werte selbst sind ohne Kenntnis eines beliebigen Wertes von c_p oder c_v nicht zu berechnen. Wollte man aber willkürlich die Werte des Zählers und Nenners von β_1 gleich α_1 und α_2 setzen:

$\alpha_1 = 2{,}425.932\cdot137.75$; $(=\beta)$; $\log = 0{,}384\cdot87.864.6762$

$\alpha_2 = 1{,}146\cdot656\cdot487.55$; $(=\beta_2)$; $\log = 0{,}059.43.333.3327$,

so wäre bei $T' = 373$:

$c_p = 0{,}437.634.764$; $\log = 0{,}641.11.181.1379 - 1$,

$c_v' = 0{,}303.076.829.844$; $\log = 0{,}481.55.273.6846 - 1$.

Diese Werte scheinen etwas zu klein zu sein; folglich darf man vermuten, dass α_1 und α_2 in Wirklichkeit entsprechend grösser sind.

Auch die Beziehungen zwischen spezifischen und latenten Wärmen, die durch Elimination der ζ-Steige und λ-Steige erhalten werden[1]), nämlich:

$$c_p(\varrho + Apu) = \frac{{}^1/_2\,\alpha_1\alpha_3}{\beta} = \text{einer Konstanten}$$

$(= {}^1/_2\,\alpha_3 = 234{,}791.051.852.5$; $\log = 2{,}370.68.154.1379)$

und:
$$c_v\,\varrho = \frac{{}^1/_2\,\alpha_2\alpha_4}{\frac{n}{m}} = \text{einer Veränderlichen}$$

$$\left(= \frac{\alpha_3}{2\,\frac{n}{m}};\ \text{bei } T = 373 \text{ gleich } 150{,}417.033.5;\ \log = 2{,}177.29.701.6846\right)$$

gestatten, weil sie nicht zahlenmässig bekannt sind, keine Berechnung von c_p oder c_v, oder von α_1 oder α_2; sondern erfordern die experimentelle Ermittlung irgend eines Wertes von c_p oder c_v.

---

[1]) Aus: ${}^1/_2\,\alpha_1\,(\zeta\text{-Steige}) = c_p$, $\quad \frac{1}{\beta\,(\zeta\text{-Steige})} = u\,(\sigma\text{-Neige})$,

$$\frac{1}{{}^1/_2\,\alpha_1\,(\zeta\text{-Steige})} = \frac{1}{c_p},\quad \frac{\alpha_3}{\beta\,(\zeta\text{-Steige})} = \alpha_3 u\,(\sigma\text{-Neige}) = \varrho + Apu,$$

$$\frac{1}{\zeta\text{-Steige}} = \frac{{}^1/_2\,\alpha_1}{c_p},\quad \frac{1}{\zeta\text{-Steige}} = \frac{\beta}{\alpha_3}(\varrho + Apu),$$

$$\frac{{}^1/_2\,\alpha_1\alpha_3}{\beta} = c_p(\varrho + Apu) = \text{einer Konstanten.}$$

Und aus: ${}^1/_2\,\alpha_2\,(\lambda\text{-Steige}) = c_v$, $\quad \frac{1}{\frac{n}{m}\,(\lambda\text{-Steige})} = v\,(\tau\text{-Neige})$,

$$\frac{1}{{}^1/_2\,\alpha_2\,(\lambda\text{-Steige})} = \frac{1}{c_v},\quad \frac{\alpha_4}{\frac{n}{m}\,(\lambda\text{-Steige})} = \alpha_4 v\,(\tau\text{-Neige}) = \varrho,$$

$$\frac{1}{\lambda\text{-Steige}} = \frac{{}^1/_2\,\alpha_2}{c_v},\quad \frac{1}{\lambda\text{-Steige}} = \frac{n}{m}\cdot\frac{1}{\alpha_4}\cdot\varrho,$$

$$\frac{{}^1/_2\,\alpha_2\alpha_4}{\frac{n}{m}} = c_v\,\varrho = \text{einer Veränderlichen.}$$

Wenn man in den letzterwähnten Formeln für γ und a den Koeffizienten $G = 4\,\frac{\beta_1}{\beta}$ setzt, da man ja von $^1/_2\beta$ auf 2β kommen muss, wovon der zweite Faktor β_2 in $\frac{\varrho + Apu}{\varrho}$ enthalten ist, und wenn man, um die Formelwerte direkt benutzen zu können, $H = 4\,\frac{\beta_1}{\beta}\cdot\beta_2 = 4$ setzt, da $G = \frac{\beta_1}{\beta}\,H$ ist, also folgende Werte benutzt:

$$G = 4\,\frac{\beta_1}{\beta} = 3{,}488.403.048.24;\ \log = 0{,}542.62.665.8001,$$
$$H = 4\quad;\ \log = 0{,}602.05.999.1328,$$

so ergibt sich allgemein und speziell für $T = 373$:

$$c_p = \frac{\gamma}{G}\cdot\frac{\varrho}{\varrho + Apu}\cdot\frac{1}{E} = 0{,}437.634.764;\ \log = 0{,}641.11.181.1379-1,$$

$$c_p = \frac{a}{H}\cdot\frac{1}{E} = \frac{a}{4E} = 0{,}437.634.764;\ \log = 0{,}641.11.181.1379-1,$$

$$c_v = \frac{\gamma}{G}\cdot\frac{1}{\frac{n}{m}\cdot E} = 0{,}303.076.829.844;\ \log = 0{,}481.55.273.6846-1.$$

Proben:

$$c_p = \frac{n}{m}\cdot\frac{\varrho}{\varrho + Apu}\cdot c_v = 0{,}437.634.764;\ \log = 0{,}641.11.181.1379-1,$$

$$c_v = \frac{c_p}{\frac{n}{m}}\cdot\frac{\varrho + Apu}{\varrho} = 0{,}303.076.829.844;\ \log = 0{,}481.55.273.6846-1$$

Daraus ergeben sich rückwärts die oben angeführten Werte von α_1 und α_2. Diese absolute Übereinstimmung der Ergebnisse ist aber nur auf Grund der angeführten willkürlichen Annahmen eingetreten. Ob diese Annahmen richtig oder wie sie abzuändern sind, kann nur durch direkte experimentelle Ermittlung irgend eines Wertes von c_p oder c_v festgestellt werden.

Über die Schmelzkurven einiger Stoffe.

Von

Ernst August Block.

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 11. 12.)

In der Arbeit: „Zur Thermodynamik[1]) der Gleichgewichte in Einstoffsystemen" führte G. Tammann den Nachweis, dass die Zweiteilung der Flüssigkeiten in normale und associierte, wie sie durch die Eötvösschen Konstanten erfolgt, ein Analogon findet in der Zweiteilung der Stoffe nach den Kristallgruppen, in denen sie kristallisieren. Es wurde gezeigt, dass aus Flüssigkeiten mit nur einer Molekülart nur die Formen einer Kristallgruppe kristallisieren, dass aber aus associierten Flüssigkeiten die Formen mehrerer Kristallgruppen kristallisieren können.

Die vorliegende Arbeit hat in ihrem einen Teile zum Zweck, in der Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen, die für zehn Stoffe ausgeführt wurde, weiteres Versuchsmaterial für die Prüfung jener Sätze zu liefern. Ausserdem habe ich für zwei Stoffe, Benzol und Glauberzalz, für welche bereits Bestimmungen über den Verlanf der Schmelzkurven und der Volumänderungen beim Schmelzen vorlagen, nach einer neuen von G. Tammann angegebenen Methode die Zustandsdiagramme, bzw. die Volumänderung beim Schmelzen erneut bestimmt. Diese beiden Stoffe wurden deshalb gewählt, um für die nach der neuen Methode erhaltenen Resultate Vergleichswerte heranziehen zu können.

In einem weitern Teile der Arbeit wird eine allgemein geltende Beziehung zwischen den absoluten Werten der Schmelztemperaturen verschiedener Stoffe aufgestellt werden.

Die Zustandsdiagramme für die Stoffe Veratrol, Chlortoluol, Jodtoluol, Bromtoluol, Anethol, Diphenylmethan, Dichlorbenzol, Benzylanilin, Thymol und Menthol.

Bei der Ausarbeitung der Zustandsdiagramme dieser Stoffe wurde in folgender Weise verfahren. Nach einer Methode, die von G. Tam-

[1]) Aus den Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissensch. zu Göttingen, Mathematisch-physik. Klasse 1911.

mann[1]) angegeben worden ist, wurden bei konstanter Temperatur zunächst die Koordinaten der Schmelzkurven bestimmt. Alsdann wurde noch das Zustandsfeld dieser Stoffe im Kristallzustande nach Umwandlungen abgesucht.

Die Bestimmungen der Gleichgewichtsdrucke bei konstanter Temperatur gründet sich auf folgende Tatsache. Wenn der Stoff entweder vollständig kristallisiert oder vollständig flüssig ist, und man den Druck auf denselben so ändert, dass bei der Druckänderung die Gleichgewichtskurve nicht erreicht wird, so erfolgt durch Abgabe von Kompressions-, bzw. durch Aufnahme von Dilatationswärme eine Druckänderung, die der ursprünglichen entgegengesetzt ist. Der Betrag dieser sekundären Druckänderung beträgt etwa 10—15 Prozent der ursprünglichen willkürlichen Druckänderung. Nach Verlauf von 10—20 Minuten hört die sekundäre Druckänderung auf.

Erfolgt dagegen die ursprüngliche Druckänderung so, dass die Gleichgewichtskurve durchschnitten wird, so ist wegen der Volumänderung bei der Kristallisation, bzw. Schmelzung die sekundäre Druckänderung bedeutend stärker als vorhin.

In Fig. 1 ist für Naphtalin bei der Badtemperatur von 90·25° der Gang des Verfahrens beim Aufsuchen einer Schmelzkurve dargestellt.

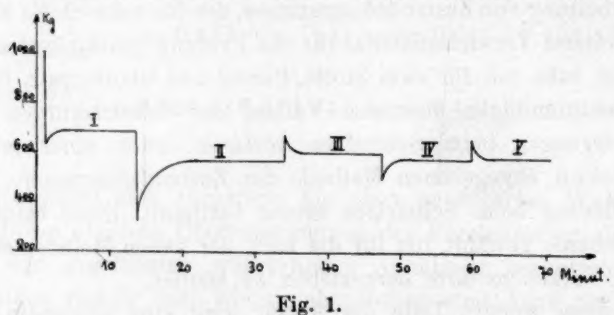


Fig. 1.

Bei 90·25° und 1000 kg ist das Naphtalin kristallisiert. Wurde nun der Druck auf 640 kg erniedrigt, so erfolgte nach Kurve I ein Wiederansteigen des Druckes bis 681 kg in 14 Minuten. Da der Druckanstieg nur 11% beträgt, so ist das Naphtalin offenbar noch nicht geschmolzen. Erniedrigt man den Druck zum zweiten Male auf 320 kg, so steigt der Druck nach Kurve II auf 578 kg in 21 Minuten, also um etwa 70% der ursprünglichen Druckänderung. Hieraus ist zu schliessen, dass bei der zweiten Druckänderung die Schmelzkurve überschritten und ein Teil des Naphtalins geschmolzen wurde. Um den Gleichgewichtsdruck

[1]) „Kristallisieren und Schmelzen", S. 192.

in engere und engere Grenzen einzuschliessen, wurde der Druck auf 685 kg gesteigert, worauf auf Kurve III der Druck langsam auf 599 kg fiel. Zwischen 578 und 599 muss also der Gleichgewichtsdruck liegen. Durch eine wiederholte geringere Druckerniedrigung und darauf folgende Druckerhöhung konnte der Gleichgewichtsdruck in die noch engern Grenzen von 594 und 584 kg eingeschlossen werden. Das Mittel aus diesen beiden Grenzen ergibt den Gleichgewichtsdruck zu 589 kg. In dieser Weise erhält man für eine bestimmte Badtemperatur den Gleichgewichtsdruck.

Wenn der zu untersuchende Stoff keine fremden Beimengungen enthält, so ist der Gleichgewichtsdruck unabhängig vom Mengenverhältnis der Kristalle zu ihrer Schmelze. Diese Unabhängigkeit ist nach G. Tammann[1]) vielleicht eines der empfindlichsten Mittel, um einen kristallisierten Stoff auf eventuelle Beimengungen zu prüfen. Enthält nämlich der Stoff geringe Beimengungen, so wächst der Gleichgewichtsdruck sehr stark an, wenn man die Menge der Flüssigkeit, die mit dem Kristall im Gleichgewichte steht, verringert, weil dann die Beimengungen in der Schmelze sich anhäufen, und wegen der Erniedrigung der Gleichgewichtstemperatur, die sie hervorrufen, bei konstanter Badtemperatur eine erhebliche Drucksteigerung nötig ist, um das Gleichgewicht zwischen Kristall und Schmelze wieder herzustellen.

Man würde also für einen Stoff, welcher Beimengungen enthält, eine Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes von dem Volumen, welches das Gemenge von Kristall und Schmelze erfüllt, erhalten, die durch das Diagramm der Fig. 2, dessen Koordinaten für Anethol aus Tabelle 1

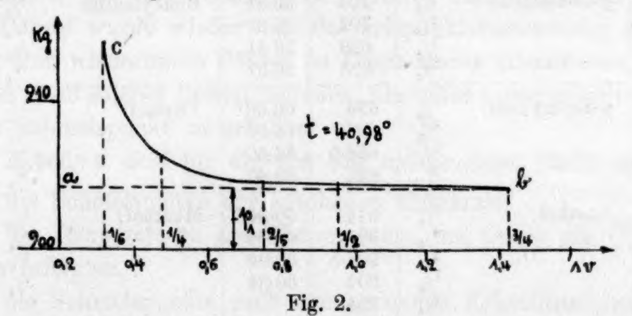


Fig. 2.

entnommen sind, verdeutlicht wird. Enthält der betreffende Stoff keine Beimengung, so würde bei der Volumvergrösserung Δv, die der Ausdehnung des Stoffes beim Schmelzen entspricht, der Gleichgewichtsdruck sich auf der Horizontalen $a - b$ beim betreffenden Gleichgewichts-

[1]) „Kristallisieren und Schmelzen", S. 19.

drucke p_1 bewegen. Enthält aber der zu untersuchende Stoff Beimengungen, so steigt mit abnehmendem Δv der Gleichgewichtsdruck auf der Kurve $b-c$ schnell an.

Will man für ein gegebenes Präparat die Gleichgewichtsdrucke bestimmen, so muss man nach G. Tammann vor allem feststellen, ob für einen gewissen Bereich des Mengenverhältnisses zwischen Kristall und Schmelze der Gleichgewichtsdruck unabhängig von der Volumvergrösserung wird, also entscheiden, ob die Kurve $c-b$ praktisch mit der Horizontalen $a-b$ für einen gewissen Bereich der Volumvergrösserung, welche proportional der Menge des Geschmolzenen ist, zusammenfällt.

Diese Prüfung wurde bei den von mir untersuchten Stoffen nie unterlassen. In Tabelle 1 sind für die untersuchten Stoffe die verschiedenen Mengen an Geschmolzenem und die Gleichgewichtsdrucke zusammengestellt.

Tabelle 1.

t°	Menge an geschmolzenem Stoff	Gleichgewichtsdruck kg	t°	Menge an geschmolzenem Stoff	Gleichgewichtsdruck kg
40·30°	Veratrol: 1/5	815	45·67°	Diphenylmethan: 1/5	791
40·30	1/3	812	45·67	1/3	788
40·30	1/2	810	45·67	1/2	787
40·30	2/3	810	45·67	3/4	787
21·52°	*p*-Chlortoluol: 1/6	574	67·42°	Dichlorbenzol: 1/5	562
21·52	2/5	568	67·42	1/3	558
21·52	1/2	566	67·42	1/2	556
21·52	4/5	564	67·42	2/3	555
54·40°	*p*-Jodtoluol: 1/5	707	56·31°	Benzylanilin: 1/6	944
54·40	1/3	701	56·31	1/4	939
54·40	1/2	699	56·31	1/2	936
54·40	3/4	698	56·31	3/4	935
44·60°	*p*-Bromtoluol: 1/5	634	66·60°	Thymol: 1/6	960
44·60	2/5	628	66·60	1/4	955
44·60	1/2	626·5	66·60	1/2	953
44·60	3/4	626	66·60	2/3	953
40·98°	Anethol: 1/6	914	60·04°	Menthol: 1/5	813
40·98	1/4	906	60·04	1/4	809
40·98	2/5	904·5	60·04	1/2	807
40·98	1/2	904	60·04	3/4	806
40·98	3/4	904			

Man ersieht aus der Tabelle, dass, nachdem etwa die Hälfte der vorhandenen Kristallmasse geschmolzen war, der Gleichgewichtsdruck von der Menge des Geschmolzenen entweder unabhängig wird oder nur um höchstens 2 kg abnimmt, wenn man von der halben Menge des ursprünglich vorhandenen Kristalles noch etwa die Hälfte schmilzt.

Bei der Bestimmung der Gleichgewichtsdrucke wurde stets darauf geachtet, dass die halbe Menge des Kristalles geschmolzen wurde. Dazu wurde der Ebonitkolben der Druckpumpe um eine solche Länge verschoben, dass das Produkt aus Verschiebung und Kolbenquerschnitt der Volumänderung für die halbe geschmolzene Menge entsprach. Die Verschiebung des Kolbens konnte auf einer am Druckapparat angebrachten Skala mit Millimeterteilung genau gemessen werden. Die Volumänderung beim Schmelzen eines Stoffes wurde nach dem von G. Tammann[1]) angegebenen Verfahren bestimmt, wonach bei konstanter Badtemperatur zwischen einem bestimmten Anfangs- und einem ihm gleichen Enddrucke die Kristallmasse infolge der Volumvergrösserung durch Verschieben des Ebonitkolbens geschmolzen wird.

Bekanntlich genügen käufliche Präparate ohne vorherige Umkristallisation den ziemlich hohen Bedingungen, welche an ihre Reinheit zu stellen sind, wenn man für dieselben den Verlauf der Schmelzkurve bestimmen will, nicht. Daher wurde der Schmelzpunkt der käuflich bezogenen Präparate zuerst an einer kleinen Menge derselben mittels Schmelzröhrchens bestimmt. Darauf wurden dieselben in einem Thermostaten nach der von G. Tammann angegebenen Methode und in der von H. Block[2]) näher beschriebenen Weise in Röhren von 5 mm lichter Weite langsam kristallisiert.

Nachdem die Flüssigkeitssäule der etwa 270 mm langen Röhren bis auf etwa 20 mm in ihrem obern Teile kristallisiert war, wurde dieser mit Beimengungen versetzte Teil mittels Saugpipette entfernt und das Kristallisierte aus den verschiedenen Röhren umgeschmolzen und vereinigt. Darauf wurde wieder eine Schmelzpunktsbestimmung ausgeführt und der Stoff wiederum in Röhren im Thermostaten kristallisiert. Meistens genügten 2—3 solcher Kristallisationen, um einen unveränderlichen Wert für den Schmelzpunkt zu erhalten.

In Tabelle 2 sind für die von mir untersuchten Stoffe angegeben:

1. die Schmelzpunke der käuflichen Präparate,
2. die Temperaturen des Thermostaten, bei denen die Umkristallisationen erfolgten,
3. die Schmelzpunkte nach den einzelnen Kristallisationen,
4. Angaben über das Auftreten einer trüben oder anders gefärbten Schicht bei den Kristallisationen einiger Stoffe.

---

[1]) Kristallisieren und Schmelzen, S. 205.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 385 (1912).

Tabelle 2.

Stoff	Schmelzp. des käuflichen Präparates	Erste Umkristallisation		Zweite Umkristallisation		Dritte Umkristallisation		Vierte Umkristallisation		Angabe betreffend d. Aussehen der m. Beimengungen vers. ob. Schicht
		Temp. des Thermostat.	Schmelzp. n. d. ersten Kristallis.	Temp. des Thermostat.	Schmelzp. n. d. zweiten Kristallis.	Temp. des Thermostat.	Schmelzp. n. d. dritten Kristallis.	Temp. des Thermostat.	Schmelzp. n. d. vierten Kristallis.	
Veratrol	22·25	22·00	22·31	22·10	22·31	—	—	—	—	—
p-Chlortoluol	6·78	6·60	6·85	6·65	6·85	—	—	—	—	—
p-Jodtoluol	32·90	32·75	33·65	33·40	33·85	33·60	33·85	—	—	bräunl. trübe
p-Bromtoluol	26·36	26·15	26·48	26·25	26·50	—	—	—	—	—
Anethol	22·16	21·90	22·25	22·00	22·27	—	—	—	—	—
Diphenylmethan	25·00	24·80	26·10	25·90	26·60	26·40	26·92	26·70	26·90	trübe
Benzylanilin	32·30	32·10	34·50	34·30	35·10	34·90	35·55	35·30	35·55	gelbl. trübe
Dichlorbenzol	51·43	51·20	52·00	51·80	52·28	52·10	52·28	—	—	trübe
Thymol	48·25	48·00	48·95	49·10	49·30	49·10	49·20	—	—	trübe
Menthol	40·00	39·80	40·90	40·65	41·10	40·90	41·10	—	—	—

Es ergibt sich, dass bei Veratrol, Chlortoluol, Bromtoluol und Anethol sich der Schmelzpunkt durch die Umkristallisationen kaum geändert hat, aber auch bei diesen Stoffen wurde durch eine einmalige Umkristallisation eine kleine Erhöhung des Schmelzpunktes erreicht. Bei den übrigen Stoffen dagegen wurde eine bedeutende Erhöhung, die bei Benzylanilin 3·25° beträgt, erzielt.

Für die in dieser Weise von ihren Beimengungen befreiten Stoffe ist, wie früher gezeigt wurde, der Gleichgewichtsdruck, wenn die Hälfte oder mehr geschmolzen war, unabhängig von der Menge des geschmolzenen Stoffes.

Die Bestimmung der Koordinaten der Schmelzkurven erfolgte mit einem Druckapparat, der nach den Angaben von G. Tammann von Schäffer und Budenberg, Magdeburg, gebaut und in dem Buche „Kristallisieren und Schmelzen"[1]) beschrieben worden ist.

Die Skala des ebenfalls von Schäffer und Budenberg bezogenen Manometers war von 10 zu 10 kg pro qcm geteilt und reichte bis 4000 kg. Es können bei dieser Teilung noch ganze kg abgelesen werden. Das Manometer war in dem Werke von 100 zu 100 kg geeicht worden, und zwar für steigende Drucke bis 3800 kg. Bis 1700 kg waren zwischen den Angaben des Manometers und des Eichscheines keine Differenzen; über 1700 kg zeigte das Manometer um 2—5 kg zu niedrige Drucke. Nach Ausführung meiner Bestimmungen wurde das Manometer nochmals bei Schäffer und Budenberg geeicht, und es ergaben sich jetzt von 1800 kg ab wieder Differenzen, die zwischen 2 und 5 kg liegen. Bei

[1]) Kristallisieren und Schmelzen, S. 105.

der Korrektur der vom Manometer abgelesenen Drucke wurde aus den beiden Eichscheinen das Mittel der Abweichungen angebracht.

Da die beiden Eichungen nur bei steigendem Drucke vorgenommen waren, so wurde die Reversibilität der Manometerfeder durch Aufnahme einer Abkühlungskurve für Benzol geprüft. Bei steigendem Drucke wurden zwischen 1600 bis 3000 kg um 3—5 kg kleinere Drucke abgelesen als bei fallendem Drucke.

Der zu untersuchende Stoff wurde in ein Gefäss nach Fig. 3 unter Quecksilberabschluss in den Versuchszylinder gebracht und war in demselben von Quecksilber umgeben. Die Gummiringe *R* dienen zum Aufhängen des Eimerchens *E* und schützen beim Zuschrauben des Stahlzylinders das Gefäss gegen Stösse. Um die Temperatur während der Aufnahme der Gleichgewichtsdrucke möglichst konstant zu halten, wurde der Versuchszylinder in ein Wasserbad von etwa 20 Liter Inhalt gebracht. Es war möglich, die Badtemperatur während einiger Stunden auf $\pm$ 0·02° bei Temperaturen unterhalb 60°, und auf $\pm$ 0·03° bei höhern Temperaturen, konstant zu halten. Diese Unsicherheit in der Temperaturangabe entspricht einem Fehler von etwa 0·8 bis 1·2 kg für den Druck. Die Temperaturangaben beziehen sich auf die Skala der Physikalisch-technischen Reichsanstalt.

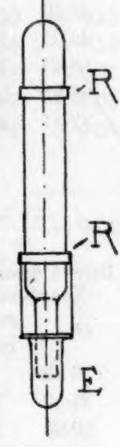


Fig. 3.

Die Versuchsergebnisse.

Um nicht die Temperaur von 100° überschreiten zu müssen, wodurch sich für die Bestimmung der Schmelzdrucke grosse Unbequemlichkeiten ergeben hätten, wurden Stoffe ausgewählt, deren Schmelzpunkte bei $p = 1$ kg zwischen 0° und 51·4° liegen. Als höchster Druck, bis zu welchem zu untersuchen war, wurden aus Gründen der Festigkeit der Apparatur 3000 kg festgesetzt.

In den nachstehenden Tabellen 3—12 werden zunächst die direkt bestimmten Koordinaten für die Schmelzkurven mitgeteilt. Aus den hiernach gezeichneten Schmelzkurven, die in Fig. 4 in stark verkleinertem Massstabe wiedergegeben sind, sind sodann in zwei weitern Kolonnen für Temperaturen von 10 zu 10° die zugehörigen Drucke graphisch interpoliert. Diese Drucke gewähren einen Überblick darüber, in welchem Masse sich die Neigung der Schmelzkurven zur Druckachse mit zunehmender Temperatur ändert. In den Kolonnen 6, 7 und 8 sind für Drucke von 500 zu 500 kg die zugehörigen Temperaturen und deren Differenzen nach den in grossem Massstabe gezeichneten Schmelzkurven an-

Tabelle 3.

Veratrol. Untersuchte Menge 25·76 g.

Direkt bestimmte Koordinaten		Graphisch interpoliert							
$t^0_{korr.}$	$p_{korr.}$ in kg	t^0	p in kg	$\frac{\Delta p}{10^0}$	p in kg	t^0	$\frac{\Delta t}{500\ kg}$	$t^0_{ber.}$	Δt
22·31	1	22·31	1	403	1	22·31	10·69		
30·65	343	30·00	310	488	500	33·00	9·91	32·89	+ 0·11
40·30	810	40·00	798	535	1000	42·91	9·79	42·97	− 0·06
49·05	1287	50·00	1333	565	1500	52·70	9·11	52·53	+ 0·17
58·40	1810	60·00	1898	584	2000	61·81	8·22	61·61	+ 0·20
67·91	2352	70·00	2482	628	2500	70·03	7·97	70·15	− 0·12
77·31	2941	80·00	3110		3000	78·00		78·23	− 0·23

$$\frac{\Sigma \Delta t}{n} = 0·012$$

Tabelle 4.

Chlortoluol. Untersuchte Menge 29·24 g.

Direkt bestimmte Koordinaten		Graphisch interpoliert							
$t^0_{korr.}$	$p_{korr.}$ in kg	t^0	p in kg	$\frac{\Delta p}{10^0}$	p in kg	t^0	$\frac{\Delta t}{500\ kg}$	$t^0_{ber.}$	Δt
6·85	1	6·85	1	374	1	6·85	12·92		
21·52	566	10·00	119	385	500	19·77	12·49	19·84	− 0·07
30·65	923	20·00	504	401	1000	32·26	11·60	32·23	+ 0·03
39·18	1289	30·00	905	418	1500	43·86	11·09	44·01	− 0·15
48·43	1689	40·00	1323	437	2000	54·95	10·97	55·15	− 0·20
57·41	2114	50·00	1760	456	2500	65·92	9·76	65·73	+ 0·19
67·01	2543	60·00	2216	478	3000	75·68		75·64	+ 0·04
75·90	2970	70·00	2694						

$$\frac{\Sigma \Delta t}{n} = 0·027$$

Tabelle 5.

Jodtoluol. Untersuchte Menge 50·53 g.

Direkt bestimmte Koordinaten		Graphisch interpoliert							
$t^0_{korr.}$	$p_{korr.}$ in kg	t^0	p in kg	$\frac{\Delta p}{10^0}$	p in kg	t^0	$\frac{\Delta t}{500\ kg}$	$t^0_{ber.}$	Δt
33·85	1	33·85	1	318	1	33·85	11·84		
45·40	378	40·00	207	339	400	45·69	11·71	45·80	− 0·11
54·40	699	50·00	546	350	800	57·40	11·00	57·30	+ 0·10
63·78	1027	60·00	896	372	1200	68·40	10·45	68·36	+ 0·04
72·41	1357	70·00	1268	378	1600	78·85	10·15	78·98	− 0·13
81·38	1696	80·00	1646	392	2000	89·00	10·00	89·14	− 0·14
90·06	2058	90·00	2038	410	2400	99·00		98·90	+ 0·10
95·00	2235	100·00	2448						
99·98	2446								

$$\frac{\Sigma \Delta t}{n} = 0·023$$

Tabelle 6.

Bromtoluol. Untersuchte Menge 41·95 g.

Direkt bestimmte Koordinaten		Graphisch interpoliert							
$t^0_{\text{korr.}}$	$p_{\text{korr.}}$ in kg	t^0	p in kg	$\frac{\Delta p}{10^0}$	p in kg	t^0	$\frac{\Delta t}{500\text{ kg}}$	$t^0_{\text{ber.}}$	Δt
26·50	1	26·50	1	347	1	26·50	14·35		
35·50	299	30·00	110	350	500	40·85	13·60	40·74	+ 0·11
44·60	626·5	40·00	460	372	1000	54·45	12·67	54·30	+ 0·15
53·44	960	50·00	832	374	1500	67·12	12·09	67·24	− 0·12
62·75	1312	60·00	1206	404	2000	79·21	11·83	79·48	− 0·27
71·74	1674	70·00	1610	412	2500	91·04	11·25	91·09	− 0·05
81·21	2061	80·00	2022	416	3000	102·29		102·04	+ 0·25
90·47	2460	90·00	2438	452					
98·50	2830	100·00	2890						

$$\frac{\Sigma \Delta t}{n} = 0·012$$

Tabelle 7.

Anethol. Untersuchte Menge 26·46 g

Direkt bestimmte Koordinaten		Graphisch interpoliert							
$t^0_{\text{korr.}}$	$p_{\text{korr.}}$ in kg	t^0	p in kg	$\frac{\Delta p}{10^0}$	p in kg	t^0	$\frac{\Delta t}{500\text{ kg}}$	t^0_{ber}	Δ
22·27	1	22·27	1	459	1	22·27	10·02		
31·31	401	30·00	350	506	500	32·29	9·65	32·25	+ 0·04
40·98	904	40·00	856	564	1000	41·94	8·97	41·90	+ 0·04
49·61	1394	50·00	1420	571	1500	50·91	8·90	50·91	± 0·00
59·09	1941	60·00	1991	619	2000	59·81	8·09	59·67	+ 0·14
68·02	2480	70·00	2610	650	2500	67·90	7·49	67·80	+ 0·10
77·03	3153	80·00	3260		3000	75·39		75·60	− 0·21

$$\frac{\Sigma \Delta t}{n} = 0·02$$

Tabelle 8.

Diphenylmethan. Untersuchte Menge 24·68 g.

Direkt bestimmte Koordinaten		Graphisch interpoliert							
$t^0_{\text{korr.}}$	$p_{\text{korr.}}$ in kg	t^0	p in kg	$\frac{\Delta p}{10^0}$	p in kg	t^0	$\frac{\Delta t}{500\text{ kg}}$	$t^0_{\text{ber.}}$	Δt
26·90	1	26·90	1	401	1	26·90	12·68		
35·65	384	35·00	352	405	500	39·58	11·61	39·39	+ 0·19
45·67	787	45·00	757	431	1000	51·19	11·45	51·30	− 0·11
53·85	1141	55·00	1188	450	1500	62·64	10·88	62·63	+ 0·01
62·34	1520	65·00	1638	474	2000	73·52	10·24	73·38	+ 0·14
71·31	1929	75·00	2112	496	2500	83·76	9·15	83·55	+ 0·21
79·34	2349	85·00	2608	548	3000	92·91		93·14	− 0·23
91·02	2893	95·00	3156						

$$\frac{\Sigma \Delta t}{n} = 0·035$$

Tabelle 9.

Dichlorbenzol. Untersuchte Menge 41·13 g.

Direkt bestimmte Koordinaten		Graphisch interpoliert							
$t^0_{korr.}$	p_{korr} in kg	t^0	p in kg	$\frac{\Delta p}{10^0}$	p in kg	t^0	$\frac{\Delta t}{500\ kg}$	$t^0_{ber.}$	Δt
52·28	1	52·28	1	320	1	52·28	7·96		
59·55	255	55·00	88	368	300	60·24	7·64	60·17	+ 0·07
67·42	556	60·00	272	380	600	67·88	7·50	67·81	+ 0·07
75·28	872	70·00	652	420	900	75·38	7·15	75·23	+ 0·15
82·88	1195	80·00	1072	428	1200	82·53	6·73	82·43	+ 0·10
90·55	1528	90·00	1500	464	1500	89·26	6·71	89·39	— 0·13
100·00	1962	100·00	1964		1800	95·97		96·13	— 0·16

$$\frac{\Delta \Sigma t}{n} = 0{\cdot}02$$

Tabelle 10.

Benzylanilin. Untersuchte Menge 24·16 g.

Direkt bestimmte Koordinaten		Graphisch interpoliert							
$t^0_{korr.}$	$p_{korr.}$ in kg	t^0	p in kg	$\frac{\Delta p}{10^0}$	p in kg	t^0	$\frac{\Delta t}{500\ kg}$	$t^0_{ber.}$	Δt
35·55	1	35·55	1	422	1	35·55	11·20		
46·12	454	40·00	189	449	500	46·75	11·10	46·90	— 0·15
56·31	936	50·00	638	468	1000	57·85	9·87	57·71	+ 0·14
66·65	1420	60·00	1106	483	1500	67·72	9·73	67·98	— 0·26
76·55	1930	70·00	1589	533	2000	77·45	9·47	77·71	— 0·26
87·25	2506	80·00	2122	550	2500	86·92	8·93	86·90	+ 0·02
97·12	3064	90·00	2672	566	3000	95·85		95·55	+ 0·30
		100·00	3238						

$$\frac{\Sigma \Delta t}{n} = 0{\cdot}035$$

Tabelle 11.

Thymol. Untersuchte Menge 26·38 g.

Direkt bestimmte Koordinaten		Graphisch interpoliert							
$t^0_{korr.}$	$p_{korr.}$ in kg	t^0	p in kg	$\frac{\Delta p}{10^0}$	p in kg	t^0	$\frac{\Delta t}{500\ kg}$	$t^0_{ber.}$	Δt
49·20	1	49·20	1	538	1	49·20	9·60	49·20	
57·20	417	60·00	581	579	500	58·80	8·63	58·86	— 0·06
66·60	953	70·00	1160	646	1000	67·43	7·77	67·60	— 0·17
74·80	1449	80·00	1806	814	1500	75·20	7·30	75·41	— 0·21
79·00	1738	90·00	2620		2000	82·50	6·90	82·29	+ 0·21
86·02	2239				2500	88·40	4·80	88·26	+ 0·14
91·03	2727				3000	93·20		93·29	— 0·09

$$\frac{\Sigma \Delta t}{n} = 0{\cdot}03$$

Tabelle 12.

Menthol. Untersuchte Menge 27·28 g.

Direkt bestimmte Koordinaten		Graphisch interpoliert							
$t^0_{korr.}$	$p_{korr.}$ in kg	t^0	p in kg	$\frac{\Delta p}{10^0}$	p in kg	t^0	$\frac{\Delta t}{500\text{ kg}}$	$t^0_{ber.}$	Δt
41·10	1	41·10	1		1	41·10			
				400			11·65		
50·21	359	45·00	157		500	52·75		52·65	+ 0·10
				428			10·80		
60·04	807	55·00	585		1000	63·55		63·34	+ 0·21
				475			9·65		
69·80	1309	65·00	1060		1500	73·20		73·12	+ 0·08
				540			8·65		
79·50	1855	75·00	1600		2000	81·85		82·00	− 0·15
				582			8·15		
89·05	2450	85·00	2182		2500	90·00		89·95	+ 0·05
				636			6·90		
		90·00	2500		3000	96·90		97·02	− 0·12

$$\frac{\Sigma \Delta t}{n} = 0·028$$

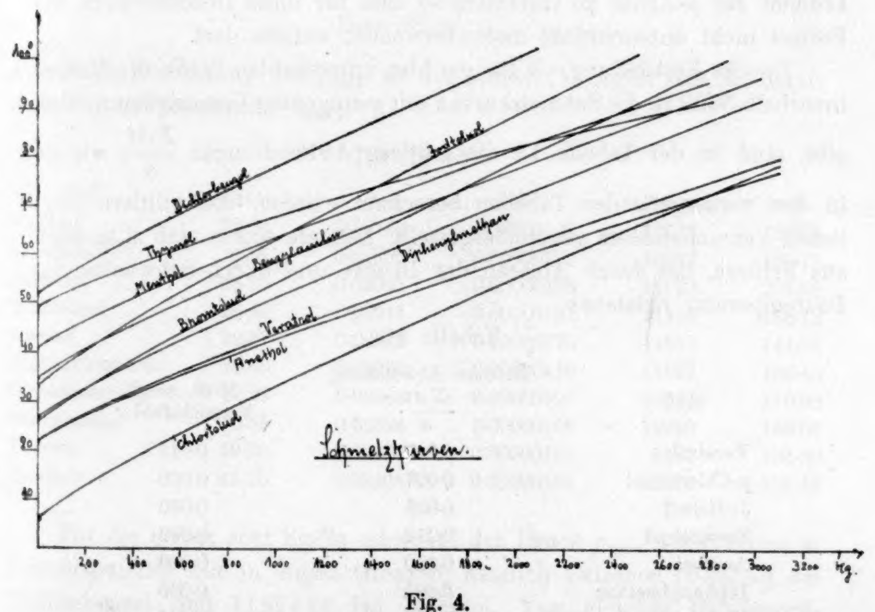


Fig. 4.

gegeben. Daneben finden sich unter „$t_{ber.}$" die nach einer Interpolationsformel berechneten Schmelztemperaturen. Die letzte Rubrik enthält die Differenzen Δt zwischen den interpolierten und den berechneten Schmelztemperaturen. Diese Differenzen wurden unter Berücksichtigung des Vorzeichens addiert und durch ihre Anzahl n dividiert. Das so erhaltene Mittel der Abweichungen ist unter der Rubrik für Δt jedesmal vermerkt.

Zu den Tabellen 3 bis 12 ist folgendes zu bemerken:

1. Die Interpolationsformel, nach welcher die unter der Rubrik „$t^0_{\text{ber.}}$“ aufgeführten Zahlen berechnet wurden, hat die Form:

$$t = t_{p=1\,\text{kg}} + ap - bp^2.$$

Hierin sind a und b Konstanten; $t_{p=1\,\text{kg}}$ ist die Schmelztemperatur bei Atmosphärendruck und t die für den Druck p zu berechnende Schmelztemperatur. — Diese von G. Tammann aufgestellte Formel wurde von demselben an einer Anzahl von Schmelzkurven auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Einige wenige Stoffe ausgenommen, ergab sich, dass für Drucke bis 3000 kg die nach der Formel berechneten Schmelztemperaturen mit den durch graphische Interpolation ermittelten innerhalb der möglichen Fehlergrenzen gut übereinstimmen. Oberhalb jener Druckgrenze scheinen die Schmelzkurven mancher Stoffe weniger gekrümmt zur p-Achse zu verlaufen, so dass für diese Druckbereiche die Formel nicht unbeschränkt mehr verwendet werden darf.

Zwecks Feststellung, ob für die hier untersuchten Stoffe die Formel innerhalb 3000 kg die Schmelzkurven mit genügender Genauigkeit wiedergibt, sind in der Tabelle 13 die mittlern Abweichungen $\frac{\Sigma \Delta t}{n}$, wie sie in den vorhergehenden Tabellen berechnet wurden, den mittlern möglichen Versuchsfehlern gegenübergestellt. Letztere setzen sich zusammen aus Fehlern, die durch Ablesen der Drucke und durch Schwanken der Badtemperatur entstehen.

Tabelle 13.

Stoff	Mittlere Abweichung $\frac{\Sigma \Delta t}{n}$	Mittl. mögl. Versuchsfehler
Veratrol	0·012	0·013
p-Chlortoluol	0·027	0·030
Jodtoluol	0·023	0·030
Bromtoluol	0·012	0·020
Anethol	0·020	0·020
Diphenylmethan	0·035	0·035
Dichlorbenzol	0·020	0·020
Benzylanilin	0·035	0·030
Thymol	0·030	0·030
Menthol	0·028	0·025

Die Zusammenstellung zeigt, dass in fast allen Fällen die mittlern Abweichungen unterhalb der mittlern möglichen Versuchsfehler liegen. Der Anschluss der parabolischen Formel an die gefundenen Kurven erfolgt also durchweg mit hinreichender Genauigkeit.

2. Die Konstanten a, b und $t_{p=1}$ der für die einzelnen Schmelz-

kurven gefundenen Interpolationsformeln sind in der Tabelle 14 zusammengestellt. Ausserdem sind in den beiden letzten Rubriken die Koordinaten $p_{max.}$ und $t_{max.}$, bei welchen der Durchgang der Schmelzkurven durch ihr Maximum zu erwarten ist, aufgeführt.

Die beiden letztern Werte berechnen sich in folgender Weise. Differenziert man die Formel:

$$t = t_{p=1} + ap - bp^2 \tag{1}$$

nach dem Drucke, so folgt:

$$\frac{dt}{dp} = a - 2\,bp. \tag{2}$$

Dieser Ausdruck gleich Null gesetzt, ergibt den maximalen Schmelzdruck zu:

$$p_{max.} = \frac{a}{2\,b}. \tag{3}$$

Nach Einführung des $p_{max.}$ in die Formel (1) ergibt sich die maximale Schmelztemperatur $t_{max.}$.

Tabelle 14.

Stoff	$t^0{}_{p=1}$	a	b	$p_{max.}$	$t_{max.}$
Veratrol	22·31	0·02167	0·00000101	10727	138·54
Chlortoluol	6·85	0·02659	0·00000122	10897	151·74
Jodtoluol	33·85	0·03041	0·00000138	11018	201·38
Bromtoluol	26·50	0·02911	0·00000131	11110	188·12
Anethol	22·27	0·02043	0·00000875	11674	141·31
Diphenylmethan	26·90	0·02556	0·00000116	11017	166·45
Dichlorbenzol	52·28	0·02663	0·00000126	10567	140·98
Benzylanilin	35·55	0·02324	0·00000108	10759	160·65
Thymol	49·20	0·020247	0·00000185	5471	104·60
Menthol	41·10	0·024047	0·00000180	6679	121·42

Für die ersten acht Stoffe schwankt der Druck $p_{max.}$ des maximalen Schmelzpunktes nur in engen Grenzen, nämlich zwischen 10567 kg bei Dichlorbenzol und 11674 kg bei Anethol. Von gleicher Grössenordnung sind die Werte, die von G. Tammann für die meisten der von ihm untersuchten Stoffe gefunden wurden. Für Thymol und Menthol liegen die Drucke der maximalen Schmelzpunkte bei 5471, bzw. 6679 kg, also wesentlich tiefer als bei den andern Stoffen. Ähnliche Werte zeigen Trimethylcarbinol und Dimethyläthylcarbinol[1]), deren $p_{max.}$ bei 4620 bzw. 4241 kg liegt, wenn man diese Drucke aus dem Verlaufe der Schmelzkurven zwischen 1 und 3000 kg interpoliert.

---

[1]) „Kristallisieren und Schmelzen", S. 241.

3. Tritt ein Stoff in zwei absolut stabilen Kristallformen auf, so entsprechen diesen beiden Formen im (pT)-Felde zwei Schmelzkurven, welche sich schneiden. Dieser Schnittpunkt bildet in dem Verlaufe der beiden Kurven einen Knick, in welchem eine Umwandlungskurve eintreffen muss. Stossen jedoch die beiden Schmelzkurven unter sehr kleinem Winkel zusammen, so ist jener Knick schwer erkennbar, und die beiden Kurven erscheinen als eine einzige von gleichmässigem Verlaufe. Der gleichmässige Verlauf einer Schmelzkurve bildet also noch kein hinreichendes Merkmal dafür, dass eine Umwandlungskurve nicht vorliegt. Deshalb ist es nötig, das Zustandsfeld des kristallisierten Stoffes nach Umwandlungen besonders abzusuchen. Das erfolgt, indem bei konstant gehaltener Temperatur der Druck auf den Stoff in Absätzen von mehrern Hundert kg schnell gesteigert und der zugehörige Druckabfall beobachtet wird. Beträgt dieser nur 5 bis 15% der ursprünglichen Drucksteigerung, so ist die sekundäre Druckänderung einzig eine Folge des Abfliessens von Kompressionswärme. Werden jene sekundären Druckänderungen überschritten, so findet eine mit Volumkontraktion verbundene Umwandlung des Kristallisierten statt.

Tabelle 15 bringt neben der konstanten Temperatur den Druckbereich und die Drucksteigerungen, bei welchen das Zustandsfeld des Kristallisierten nach Umwandlungen abgesucht wurde. Die letzte Rubrik enthält das Mittel für die Werte des beobachteten sekundären Druckabfalls in Prozenten der willkürlichen Drucksteigerungen.

Tabelle 15.

Stoff	t^0	Druckbereich kg	Betrag der willkürlichen Drucksteigerung kg	Mittlerer Druckabfall %
Veratrol	20·00°	1—3000	500	8·2
Chlortoluol	0	1—3000	500	9·2
Jodtoluol	20·00	1—2800	400	9·4
Bromtoluol	20·00	1—2800	400	9·1
Anethol	0	1—3000	500	7·8
Diphenylmethan	16·20	1—3000	500	9·4
Dichlorbenzol	23·00	1—2000	400	10·1
Benzylanilin	19·00	1—3000	500	8·1
Thymol	10·80	1—3000	500	8·9
Menthol	13·30	1—3000	200	8·8

Für keinen der Stoffe wurde eine Umwandlung festgestellt. Damit wird das Ergebnis aus den Bestimmungen der Schmelzkurven, wonach die untersuchten Stoffe bei höhern Drucken nur in einer Kristallform auftreten, bestätigt.

4. Die von mir gefundenen Versuchstatsachen sind von Bedeutung für die Theorie G. Tammanns, betreffend den Polymorphismus und die Molekularzusammensetzung der Flüssigkeiten. Ein Hauptsatz dieser Theorie lautet: „Aus Flüssigkeiten, die, ihren Werten[1]) der Eötvösschen Konstanten nach zu urteilen, nur aus einer Molekülart bestehen, kristallisieren nur die Formen einer Kristallgruppe.“ — Für eine Reihe von Stoffen ist von demselben Autor eine Zusammenstellung[1]) veröffentlicht, in welcher die Eötvösschen Konstanten und die Anzahl der Kristallgruppen, in denen die Stoffe auftreten, einander gegenübergestellt sind. Die folgende Tabelle 16, die eine gleiche Zusammenstellung der von mir untersuchten Stoffe bringt, enthält die Anzahl der Kristallgruppen, die Anzahl der instabilen Formen, sowie die erste und zweite Ableitung der molekularen Oberflächenenergie nach der Temperatur. Die von R. Thibaut beobachteten Resultate sind der vorhin erwähnten Zusammenstellung entnommen. Für die vier letzten Stoffe der Tabelle rühren die Resultate von R. Müller her.

Tabelle 16.

Stoff	Anzahl der Kristallgruppen	Anzahl der instabilen Formen	$-\frac{d}{dt}\gamma[Mv]^{2/3}$	$-\frac{d^2}{dt^2}\gamma[Mv]^{2/3}$	Beobachter
Diphenylmethan	1	—	1·93	0	*R. Müller*
Jodtoluol	1	—	2·03	0	„
Menthol	1	2	2·12	0	*R. Thibaut*
Chlortoluol	1	—	2·15	0	„
Thymol	1	—	2·15	0	*R. Müller*
Dichlorbenzol	1	—	2·31	0	„
Anethol	1	—	2·48	0	*R. Thibaut*
Bromtoluol	1	—	2·68	0	*R. Müller*
Benzylanilin	1	—	2·70	0	*R. Thibaut*
Veratrol	1	1	2·97	0	„

Aus der Tabelle ergibt sich, dass die sämtlichen von mir untersuchten Stoffe in einer Kristallgruppe kristallisieren, und ihre Schmelzen nicht associiert sind. Die Koordinaten der von mir bestimmten Schmelzkurven beziehen sich auf die stabilste Form der untersuchten Stoffe. Denn bei der Bestimmung der Schmelzdruckkoordinaten wurde immer abwechselnd geschmolzen und kristallisiert. Infolgedessen muss die weniger stabile Kristallart, die dem niedrigern Schmelzpunkte entspricht, bei diesem Verfahren bald fortschmelzen.

Von den untersuchten Stoffen existiert das Menthol bekanntlich in

[1]) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. „Zur Thermodynamik der Einstoffsysteme“, 1911.

zwei instabilen Formen. Für das Veratrol ist von Herrn Frank Powes im hiesigen Institut eine instabile Form gefunden worden. Es ist sehr bemerkenswert, dass, obwohl bei diesen Stoffen die Existenz von mehr als einer Kristallart festgestellt worden ist, ein Tripelpunkt mit der ihm entsprechenden Umwandlungskurve in dem weiten untersuchten Zustandsfelde fehlt.

Die Bestimmung der Schmelzkurve und der Volumänderung beim Schmelzen für Benzol auf Grundlage der Bestimmung von (pT)-Kurven.

Neuerdings hat G. Tammmann[1]) eine Methode für die Bestimmung von Schmelzkurven entwickelt, die sich auf die Bestimmung von (pT)-Kurven für den zu untersuchenden Stoff gründet. Der Gang des Verfahrens ist kurz folgender. Bei konstantem Volumen wird entweder für den kristallisierten Stoff unter langsamer Steigerung der Temperatur eine im (pT)-Felde ansteigende oder für den verflüssigten Stoff bei langsam abnehmender Temperatur eine im (pT)-Felde abfallende Kurve aufgenommen. Es ergeben sich hierbei Kurven, wie sie nebenstehende Fig. 5 in dem Kurvenzuge *abcd* veranschaulicht. In beiden Fällen verläuft das Stück *ab* im Kristallfelde und *cd* im Felde der Schmelze. Längs *bc* findet Verflüssigung, bzw. Kristallisation statt. Kristall und Schmelze stehen also längs *bc* miteinander im Gleichgewicht. Bei genügend langsamer Erwärmung oder Abkühlung bewegen sich Druck und Temperatur auf der Schmelzkurve. Es müssen daher, wenn diese Bedingung erfüllt ist, die Stücke *bc* der (pT)-Kurven Teile der Schmelzkurve sein.

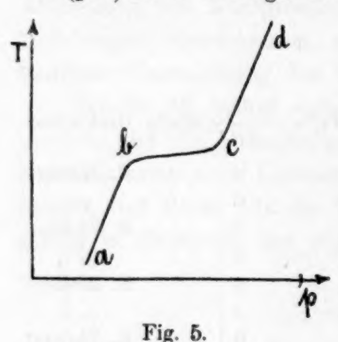


Fig. 5.

Zur Aufnahme der (pT)-Kurven diente dieselbe Apparatur, wie sie auf S. 408 beschrieben ist.

Zur Verwendung gelangte tiophenfreies Benzol, das durch Ausfrieren, Abdestillieren und Stehenlassen über metallischem Natrium sorgfältig gereinigt worden war. Der Schmelzpunkt wurde zu 5·40° bestimmt.

Bei der Bestimmung der (pT)-Kurven sind nachstehende zwei Hauptpunkte zu beachten:

1. Wird die Badtemperatur schnell gesteigert, so eilt diese der Temperatur im Innern des Druckzylinders ständig vorauf. Für die ge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 743 (1912): Die Methode der Bestimmung von pT-Linien zur Feststellung von Zustandsdiagrammen.

fundenen Gleichgewichtspunkte würde sich die Temperatur als zu hoch ergeben, wenn man nicht die Temperatur des schmelzenden Benzols selbst bestimmt, sondern, wie man es gewöhnlich tun wird, die Temperatur des Bades bestimmt.

2. Eine grosse Stoffmenge erfordert für die Schmelzung eine grosse Wärmemenge, und da die Badtemperatur, wie eben gesehen, nur langsam geändert werden darf, so würden die Versuche bei Anwendung grosser Stoffmengen ausserordentlich zeitraubend sein.

Die folgenden Versuche wurden angestellt, um festzustellen, bei welcher Stoffmenge und bei welcher Erhitzungsgeschwindigkeit das Kurvenstück *bc* mit der Schmelzkurve praktisch zusammenfällt. Der erste Versuch wurde mit 15·06 g Benzol und einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 0·31° pro Minute ausgeführt. In der Tabelle 17 sind für die um 4 Minuten steigenden Zeiten die gleichzeitig beobachteten Drucke und Temperaturen aufgeführt.

Tabelle 17.

Zeit	Druck kg	Temp. $t°$	Zeit	Druck kg	Temp. $t°$
12 Uhr 44 Min.	537	12·96	2 Uhr 08 Min.	1006	32·85
48	550	13·30	12	1036	33·70
52	565	14·15	16	1058	34·25
56	582	14·98	20	1092	35·10
60	602	16·00	24	1119	35·85
1 04	621	17·02	28	1155	36·80
08	635	18·00	32	1198	38·10
12	653	19·10	36	1238	39·15
16	673	20·02	40	1287	40·40
20	699	21·50	44	1352	42·15
24	716	22·30	48	1419	43·90
28	737	23·40	52	1480	45·60
32	759	24·70	56	1542	47·15
36	781	25·60	60	1614	49·35
40	811	27·30	3 04	1617	50·70
44	836	28·25	08	1743	52·70
48	862	29·10	12	1806	54·80
52	898	30·00	16	1845	57·80
56	929	30·80	20	1880	60·25
60	952	31·45	24	1920	62·80
2 04	978	32·15			

Die nach dieser Tabelle sich ergebende (pT)-Erhitzungskurve ist in Fig. 6 mit der Schmelzkurve des Benzols nach G. Tammann verglichen. Die (pT)-Kurve verläuft im Kristallfelde geradlinig, biegt in der Nähe der Schmelzkurve zu dieser um, durchsetzt sie, verläuft von da

ab oberhalb von ihr und geht für den geschmolzenen Stoff wieder in eine Gerade über. Das Stück der Kurve während der Schmelzperiode des Stoffes fällt also mit der richtigen Schmelzkurve des Benzols nicht zusammen. Der Abstand wächst von etwa 1·1° bei 850 kg auf schliesslich 3·6° bei 1740 kg an. Die Temperatur im Zylinderinnern war um diese Beträge hinter der gemessenen Badtemperatur bei den betreffenden Drucken zurück geblieben. Die Geschwindigkeit der Temperatursteigerung war also für die nicht unerhebliche Menge des Benzols zu gross gewählt.

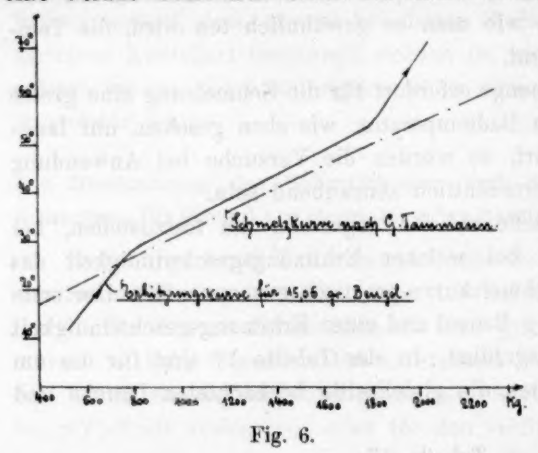


Fig. 6.

Infolgedessen wurde die Menge des Benzols auf 3·03 g und die Erhitzungsgeschwindigkeit auf 0·25° pro Minute herabgesetzt. Es ergab sich Kurve I der Fig. 7. Ein vollständiges Zusammenfallen mit der Schmelzkurve wurde auch hier noch nicht erreicht. Für die gleiche Stoffmenge wurde schliesslich die Erhitzungsgeschwindigkeit auf 0·14° pro Minute herabgesetzt und damit die Kurve II der Fig. 7 erhalten. Für das Kurvenstück *bc* zwischen Beginn und Aufhören der Schmelzung sind in der Tabelle 18 für mehrere Drucke zwischen 850 und 1050 kg die aus der (pT)-Kurve und nach der Formel für die Schmelzkurve des Benzols ermittelten Temperaturen, nebst den Abweichungen zwischen den beiden, aufgeführt.

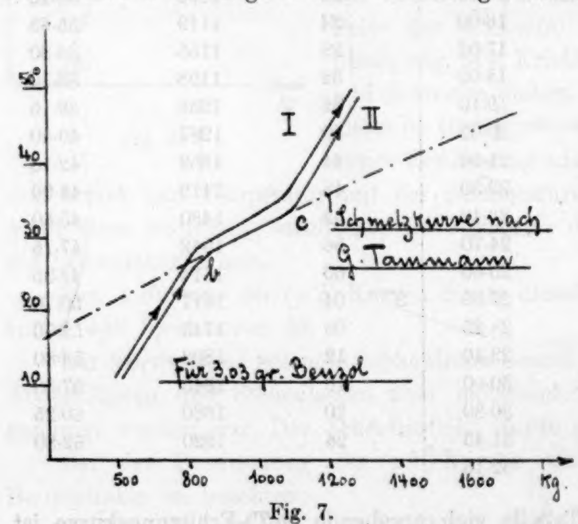


Fig. 7.

Tabelle 18.

Druck kg	Nach der (pT)-Kurve t^0	Nach der Formel berechnet t^0	Abweichung
850	27·85	28·00	+ 0·15
900	29·40	29·30	— 0·10
950	30·30	30·34	+ 0·04
1000	31·70	31·75	+ 0·05
1050	32·52	32·48	— 0·04
		Mittl. Abw.	0·020

Die mittlere Abweichung von 0·020° hält sich unterhalb der mittlern Versuchsfehler, die sich aus Fehlern der Ablesung der Drucke und des Schwankens der Badtemperatur zusammensetzen. Die Übereinstimmung der Schmelztemperaturen ist also hinreichend genau.

Durch Wiederholung dieser Bestimmungen für verschiedene Ausgangsdrucke kann man, wie in folgendem gezeigt wird, für die Schmelzkurve in erheblich kürzerer Zeit eine bedeutend grössere Zahl von Gleichgewichtspunkten erhalten, als dies nach der Methode der Koordinatenbestimmung für Schmelzkurven bei konstanter Temperatur möglich ist.

Aufgenommen wurden im ganzen 7 (pT)-Kurven, die sich bis zu etwa 3000 kg über das (pT)-Feld verteilen. In Fig. 8 sind diese Kurven

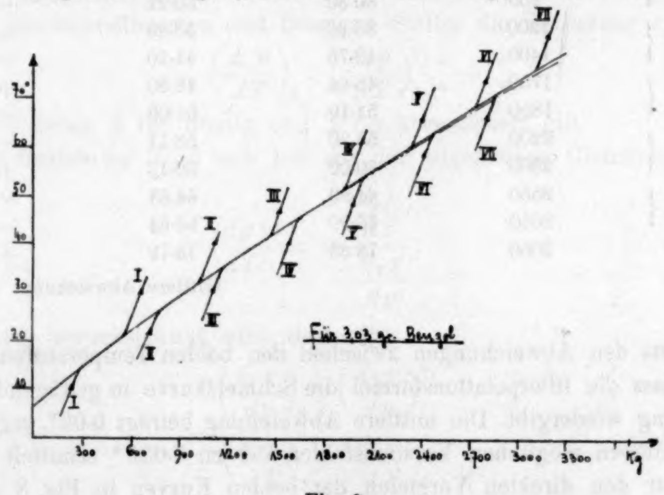


Fig. 8.

aufgezeichnet, und die Abschnitte derselben, welche die Schmelzperiode darstellen, durch eine ausgezogen gezeichnete Kurve, die Schmelzkurve, miteinander verbunden.

Die gestrichelt gezeichnete Kurve der Figur ist die nach der Methode mit konstanter Badtemperatur bestimmte Schmelzkurve. Man ersieht aus der Zeichnung, dass bei höhern Drucken die der Schmelzkurve entsprechenden Stücke der (pT)-Kurven mit der gestrichelt gezeichneten Kurve nicht ganz zusammenfallen. Die für die neu bestimmte Schmelzkurve ermittelte Interpolationsformel:

$$t = 5{\cdot}40 + 0{\cdot}0283\,p - 0{\cdot}000\,001\,96\,p^2$$

zeigt für den Koeffizienten von p^2 einen etwas kleinern Wert als die früher[1]) bestimmte.

In Tabelle 19 sind die nach der Interpolationsformel berechneten und die aus den (pT)-Kurven ermittelten Temperaturen für eine Reihe von Drucken zusammengestellt.

Tabelle 19.

Kurve	kg	Aus den (pT)-Kurven bestimmt t^0	Nach der Formel berechnet t^0	Δt
I	400	16·60	16·41	— 0·19
	500	19·40	19·27	— 0·13
II	850	27·75	28·00	+ 0·25
	950	30·30	30·21	— 0·09
III	1300	38·60	38·80	+ 0·20
	1400	40·75	41·10	+ 0·35
IV	1750	48·64	48·80	+ 0·16
	1850	51·10	51·05	— 0·05
V	2200	58·20	58·17	— 0·03
	2300	60·00	60·13	+ 0·13
VI	2550	64·90	64·83	— 0·07
	2650	66·90	66·64	— 0·26
VII	3050	73·63	73·79	+ 0·16
			Mittlere Abweichung:	0·03

Aus den Abweichungen zwischen den beiden Temperaturen ergibt sich, dass die Interpolationsformel die Schmelzkurve in genügender Annäherung wiedergibt. Die mittlere Abweichung beträgt 0·03°, gegenüber dem mittlern möglichen Versuchsfehler, der zu 0·035° ermittelt wurde.

Für den direkten Vergleich der beiden Kurven in Fig. 8 sind in folgender Tabelle 20 die Koordinaten für Druck und Temperatur zusammengestellt.

[1]) „Kristallisieren und Schmelzen", S. 198.

Tabelle 20.

kg	Nach *G. Tammann* t^0	Nach den (pT)-Kurven bestimmt t^0	Δt
1	5·43	5·40	— 0·03
161	10·12	10·12	± 0·00
533	20·13	20·13	± 0·00
948	30·05	30·05	± 0·00
1371	40·06	40·07	+ 0·01
1805	50·03	50·10	— 0·07
2306	60·00	60·13	+ 0·13
2846	69·99	70·26	+ 0·27

Es ergibt sich, dass die neu bestimmte Kurve um 0·01° bei 1371 kg bis 0·27° bei 2846 kg oberhalb der frühern verläuft. Der Unterschied von 0·27° entspricht einer Druckdifferenz von etwa 14 kg. Da das von mir benutzte Manometer zweimal bei Schäffer und Budenberg ausgewogen worden ist, so ist anzunehmen, dass die vor etwa 13 Jahren[1]) mit einem nicht mehrfach kontrollierten Manometer ausgeführten Bestimmungen bei etwa 3000 kg um 14 kg zu niedrig ausgefallen sind.

Zu den einzelnen (pT)-Kurven ist folgendes zu bemerken:

1. Innerhalb des Kristallisierten verlaufen die (pT)-Kurven flacher, innerhalb des Feldes für flüssig steiler zur p-Achse. Das stimmt damit überein, dass nach G. Tammann für die Richtung der isometrischen Kurven des kristallisierten und flüssigen Stoffes die Beziehung gilt:

$$\left(\frac{d_v p}{dT}\right)_2 < \left(\frac{d_v p}{dT}\right)_3,^{2)} \tag{1}$$

wenn der Index 2 für flüssig und 3 für kristallisiert gilt.

Die Beziehung leitet sich her aus der allgemeinen Gleichung:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = -\frac{\dfrac{d_p v}{dT}}{\dfrac{d_T v}{dp}}, \tag{2}$$

wenn noch berücksichtigt wird, dass gilt:

$$\left(\frac{d_T v}{dp}\right)_2 > \left(\frac{d_T v}{dp}\right)_3^{2)} \tag{3}$$

und:

$$\left(\frac{d_p v}{dT}\right)_2 > \left(\frac{d_p v}{dT}\right)_3. \tag{4}$$

Die von mir bestimmten (pT)-Kurven sind allerdings nicht bei absolut konstantem Volumen aufgenommen. Da die Abweichung jedoch

[1]) Wied. Ann. 68, 533 (1899).

[2]) „Kristallisieren und Schmelzen", S. 25.

nur gering ist, so war zu erwarten, dass für die Richtung der (pT)-Kurven jene Beziehung zutrifft. Zum Vergleiche sind in Tabelle 21 die $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ für kristallisiert und flüssig zusammengestellt. Die angegebenen Drucke beziehen sich auf den Beginn, bzw. das Aufhören des Schmelzens.

Tabelle 21.

Für kristallisiert		Für geschmolzen	
kg	$\left(\frac{\Delta p}{\Delta t}\right)_s$	kg	$\left(\frac{\Delta p}{\Delta t}\right)_s$
320	11·87	560	11·62
775	12·35	1050	12·09
1200	12·76	1470	12·44
1650	13·22	1930	12·82
2060	13·64	2340	13·16
2460	14·04	2745	13·53
2810	14·40	3130	13·82

Es zeigt sich, dass die Ungleichung (1) zutrifft. Das $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ für geschmolzen ist stets kleiner als das für kristallisiert. Ferner erkennt man, dass die $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ mit grösser werdendem Druck zunehmen, sowohl für kristallisiert als auch für geschmolzen.

2. Dem Beginn des Schmelzens entspricht auf allen (pT)-Kurven eine allmähliche Änderung der Richtung, während das Ende des Schmelzens durch einen ziemlich scharfen Knick auf der (pT)-Kurve gekennzeichnet ist. Die Ursache dieses Unterschieds ist nach den frühern Darlegungen, S. 416 dieser Schrift, zu erwarten. — Eine Spur von Beimengung, die im Präparat verblieben ist, bewirkt Schmelzung bei niedrigerer Temperatur, als dem betreffenden Drucke zukommt. Bei der geringen Menge, die anfänglich zum Schmelzen kommt, ist der Einfluss der Beimengung um so stärker. Mit der Zunahme an Geschmolzenem nimmt der Einfluss ab und ist nahe vor Beendigung des Schmelzens gleich Null.

3. Misst man den Abstand der beiden Stücke der (pT)-Kurven vor und nach der Schmelzung in der Richtung der p-Achse, so zeigt sich, dass diese Differenzen Δp_T nicht für alle (pT)-Kurven konstant sind, obgleich die Stoffmenge dieselbe blieb. In der Tabelle 22 sind die Druckdifferenzen Δp_T für die einzelnen (pT)-Kurven nebst den zugehörigen konstanten Temperaturen wiedergegeben.

Tabelle 22.

Nr. der (pT)-Kurve	t^0	Δp_T
I	20·75	163
II	32·00	180
III	43·05	191
IV	52·80	202
V	60·98	208
VI	68·37	213
VII	74·04	219

Die nach diesen Werten aufgezeichnete Kurve ist in Fig. 9 wiedergegeben.

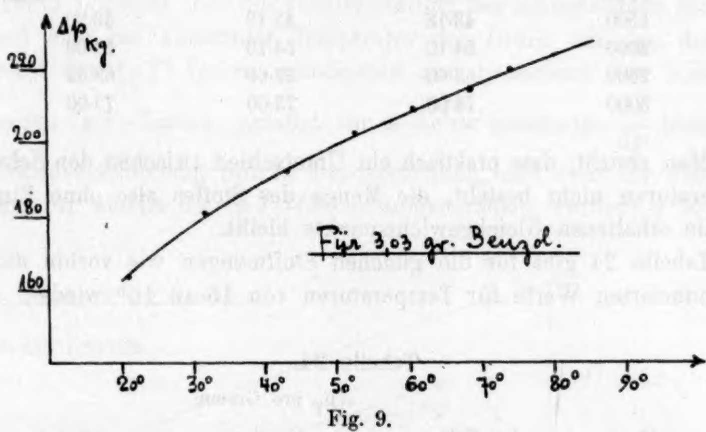


Fig. 9.

Es zeigt sich, dass die Δp_T zunächst schneller und dann langsamer mit der Temperatur zunehmen. Es ist zu vermuten, dass nach Erreichung eines Maximalwertes die Δp_T wieder abnehmen und sich der Null nähern werden. Die dem Nullwerte zugehörigen Koordinaten für Temperatur und Druck sind diejenigen, bei welchen die Schmelzkurve durch ihr Temperaturmaximum geht. Auf diese enge Beziehung zwischen dem Verlaufe der Schmelzkurve und der Änderung der Abschnitte der (pT)-Kurven auf der Schmelzkurve hat bereits G. Tammann früher hingewiesen. Besonders deutlich tritt die Änderung der Δp_T-Werte auf der Schmelzkurve hervor bei der Bestimmung der Schmelzkurve des Glaubersalzes mittels (pT)-Kurven[1]).

Es war nun noch festzustellen, ob die Stoffmenge, für welche die (pT)-Kurven bestimmt werden, von Einfluss ist:

1. auf die Koordinaten für Druck und Temperatur der gewonnenen Gleichgewichtspunkte zwischen kristallisiert und flüssig,

[1]) Siehe S. 431 dieser Arbeit.

2. auf die Δp_T-Werte, welche sich für die einzelnen (pT)-Kurven auf der Schmelzkurve ergeben.

Dazu wurde ausser mit 3·03 g noch mit 2 und 1 g untersucht. Tabelle 23 gibt für Drucke von 500 zu 500 kg die ermittelten Schmelztemperaturen für die drei verschiedenen Stoffmengen wieder.

Tabelle 23.

p kg	Für 3·03 g t^0	Für 2 g t^0	Für 1 g t^0
500	19·40	19·40	19·40
1000	31·63	31·62	31·63
1500	43·18	43·19	43·20
2000	54·10	54·10	54·08
2500	63·60	63·60	63·62
3000	73·00	73·00	73·00

Man ersieht, dass praktisch ein Unterschied zwischen den Schmelztemperaturen nicht besteht, die Menge des Stoffes also ohne Einfluss auf die erhaltenen Gleichgewichtspunkte bleibt.

Tabelle 24 gibt für die gleichen Stoffmengen wie vorbin die auf 1 g reduzierten Werte für Temperaturen von 10 zu 10° wieder.

Tabelle 24.

t^0	Δp_T pro Gramm bei 3·03 g	bei 2 g	bei 1 g
20	54·3	54·00	54·0
30	58·75	58·6	58·5
40	62·93	62·9	62·9
50	66·1	66·2	66·0
60	69·2	69·1	69·3
70	71·9	71·9	71·9

Danach bleiben die für 1 g ursprünglicher Menge erhaltenen (Δp_T)-Werte bei den niedrigen Temperaturen etwas hinter den für 2 und 3·03 g ursprünglicher Menge zurück. Die Änderung von Δp_T mit der Menge des zu untersuchenden Stoffes ist dadurch bedingt, dass sich mit wachsender Menge desselben die scheinbare Gesamtkompressibilität des ganzen erwärmten Systems ändert. Und da von allen Körpern, die das System ausmachen, das Benzol die grösste Kompressibilität besitzt, so muss mit steigender Menge desselben die scheinbare Kompressibilität des ganzen Systems wachsen, infolgedessen auch Δp_T mit der Menge des Benzols etwas zunehmen.

Die Bestimmung der Volumänderung Δv_{pT} beim Schmelzen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck mittels der (pT)-Linien.

Nach G. Tammann lässt sich die thermodynamisch[1]) wichtige Volumänderung Δv_{pT} bei konstantem Druck und konstanter Temperatur mittels der (pT)-Linien ermitteln. Es gelten dafür die nachstehenden beiden Formeln:

$$\Delta v_{pT} = \Delta v_T - \Delta p_T \frac{d_T v_2}{dp} \tag{1}$$

$$\Delta v_T = \Delta p_T \frac{\Delta s}{\Delta p} q. \tag{2}$$

Hierin bedeutet Δv_T die Volumänderung des schmelzenden Stoffes, während sich bei konstanter Temperatur der Druck um Δp_T ändert. Δp_T wird den (pT)-Linien entnommen und bezeichnet den Abstand der beiden (pT)-Linien, parallel zur p-Achse gemessen. $\frac{\Delta s}{\Delta p}$ bedeutet die Kolbenverschiebung pro kg Druckerhöhung, und zwar für dieselbe Füllung, für welche die (pT)-Linien aufgenommen wurden; q ist der

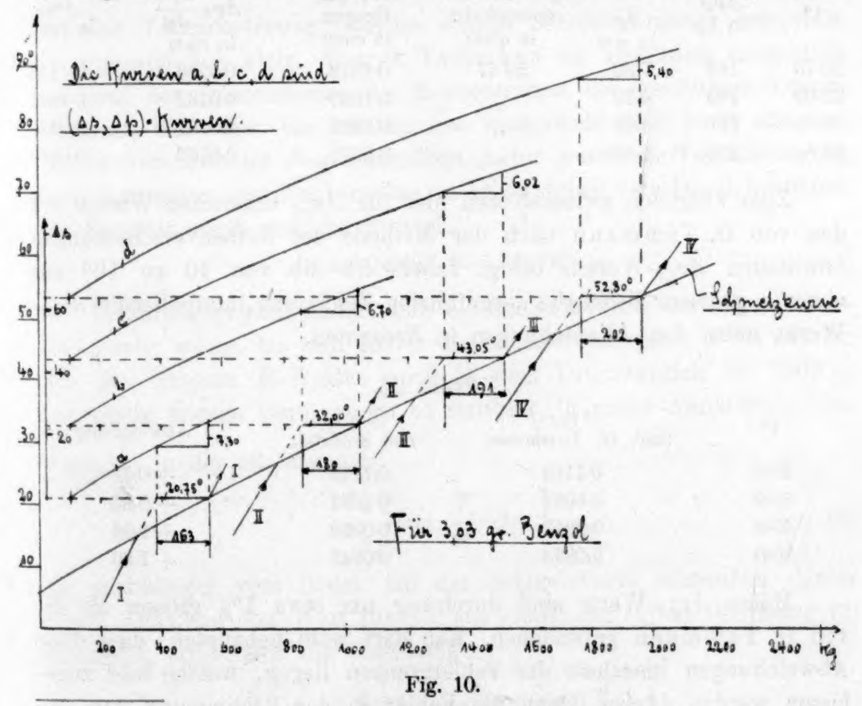


Fig. 10.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 743 (1912): Die Methode der Bestimmung von pT-Linien zur Feststellung von Zustandsdiagrammen.

Querschnitt des Kolbens. $\frac{d_T v_2}{dp}$ ist die Kompressibilität des flüssigen Stoffes.

Zur Prüfung der Formel (1) wurden für das Benzol die erforderlichen Bestimmungen durchgeführt, und zwar für 3·03 g Stoffmenge, derselben Menge, wie sie für die Ermittlung der Schmelzkurve des Benzols benutzt wurde. Erstens wurden die $(\Delta s; \Delta p)$-Kurven, die in Fig. 10 zusammen mit den (pT)-Kurven und der Schmelzkurve gezeichnet sind, festgelegt. Dann wurde die Kompressibilität des Benzols nach einer von G. Tammann[1]) angegebenen Methode bestimmt, indem einmal für 44·71 ccm Wasser, das andere Mal für 44·71 ccm Benzol die $(\Delta s; \Delta p)$-Kurven bestimmt wurden. Aus der Volumfläche des Wassers nach Amagat wurde dann mittels dieser Bestimmungen die Kompressibilität des Benzols berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 25 für vier verschiedene Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle 25.

t^0	Δp_T in kg	$\frac{\Delta s}{\Delta p}$ in mm	q = Kolbenquerschnitt in qmm	Δv_T pro Gramm in cmm	$\Delta p_T \frac{d_T v}{dp}$ in cmm	Δv_{pT} in cmm
20·75	163	7·30	54·47	0·1313	0·0158	0·1155
32·00	180	6·70	„	0·1203	0·0162	0·1041
43·05	191	6·02	„	0·1082	0·0162	0·0920
52·8	202	5·40	„	0·0975	0·0165	0·0810

Zum Vergleich zwischen den hier für Δv_{pT} erhaltenen Werten mit den von G. Tammann nach der Methode der Kolbenverschiebungen ermittelten Δv_{pT}-Werten bringt Tabelle 26 die von 10 zu 10° aus einer in grossem Massstabe ausgeführten Zeichnung interpolierten Δv_{pT}-Werte, nebst den Abweichungen in Prozenten.

Tabelle 26.

t^0	Δv_{pT} nach *G. Tammann*	Δv_{pT} neu ermittelt	Abweichung
20·0	0·1163	0·1173	+ 0·77 %
30·0	0·1052	0·1061	+ 0·85
40·0	0·0942	0·0952	+ 1·06
50·0	0·0833	0·0843	+ 1·20

Meine Δv_{pT}-Werte sind durchweg um etwa 1% grösser als die von G. Tammann gefundenen. Man darf wohl behaupten, dass diese Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen liegen, welche hier zugelassen werden dürfen. Denn ein Fehler in der Bestimmung von Δp_T

---

[1]) Tammann u. Cowper, Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 281 (1909).

von 2 kg, der immerhin als möglich zu bezeichnen ist, würde hinreichen, um die Abweichungen zu erklären. Jedenfalls ist hier gezeigt worden, dass die Methode der Ableitung von Δv_{pT} aus den (pT)-Kurven zu Werten führt, welche von denen nach der Methode der Kolbenverschiebung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur nur innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen abweichen.

Die Schmelzkurve des Glaubersalzes.

Die Methode der (pT)-Kurven eignet sich besonders zur Bestimmung des Verlaufes von Schmelzkurven in der Nähe ihres maximalen Schmelzpunktes. Infolgedessen habe ich den Verlauf der Schmelzkurve des Glaubersalzes durch Bestimmung einer Reihe von (pT)-Kurven genauer festgelegt.

Bekanntlich schmilzt das Glaubersalz nicht zu einer homogenen Flüssigkeit, sondern nach der Gleichung:

$$Na_2SO_4 + 10H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 + \text{gesättigter Lösung.}$$

Die Volumänderung, welche diesem Schmelzvorgange entspricht, ist ungewöhnlich klein. Von G. Tammann ist ausserdem festgestellt, dass auf der Schmelzkurve die Konzentration der gesättigten Lösung zunimmt, dass aber bis 3000 kg das wasserfreie Salz nicht aus dem System verschwindet. Von demselben Autor wurde die Volumänderung beim Schmelzen des Glaubersalzes in Abhängigkeit vom Druck bestimmt. Als Resultat ergab sich die Formel:

$$\Delta v = 0{\cdot}0037 - 0{\cdot}000008\,p. \tag{1}$$

Erfahrungsgemäss ändert sich die Schmelzwärme auf der Schmelzkurve sehr wenig. Da sich ferner die Schmelztemperatur T bei kleinen Δv- und grossen R-Werten auch in dem Druckbereich bis 3000 kg nur wenig ändern kann, so ist es statthaft, in erster Annäherung den Wert $\frac{T}{R}$ in der Gleichung:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{R} \cdot \Delta v \tag{2}$$

als unabhängig vom Druck auf der Schmelzkurve anzusehen. Unter dieser Annahme den Wert für Δv aus Gleichung (1) in Gleichung (2) eingesetzt, ergibt sich die Gleichung:

$$\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}0037\,\frac{T}{R} - 0{\cdot}000008\,\frac{T}{R}\,p. \tag{3}$$

Diese Gleichung ist integrierbar.

Bei $p = 1$ kg den Schmelzpunkt des Glaubersalzes zu 32·60° angenommen, ergibt $T = 305{\cdot}6$. Setzt man noch $R = 43 \,.\, 51{\cdot}3$ g-Kal. pro Gramm Glaubersalz, so folgt: $\frac{T}{R} = 0{\cdot}137$. Durch Integration erhält man somit in:

$$t = 32{\cdot}6 + 0{\cdot}000507\,p - 0{\cdot}00000055\,p^2 \tag{4}$$

die Formel für die Schmelzkurve des Glaubersalzes. Hiernach sind von G. Tammann für die Änderungen Δt des Schmelzpunktes bei verschiedenen Drucken p die folgenden Werte berechnet.

Tabelle 27.

p in kg	Δt^0
100	+ 0·045
200	+ 0·079
460	+ 0·122
1000	— 0·043
2000	— 1·19
3000	— 3·43

Es kam nun darauf an, festzustellen, inwieweit die berechnete Schmelzkurve des Glaubersalzes übereinstimmt mit der nach der Methode der (pT)-Kurven ermittelten.

Für das käuflich bezogene und dann umkristallisierte Glaubersalz, welches durch Abtupfen von seiner Mutterlauge möglichst befreit worden war, wurde der Schmelzpunkt zu 32·7° festgestellt. Weil sich beim Schmelzen das wasserfreie Salz am Boden absetzt und sich daher der Umwandlung in Glaubersalz entzieht, so wurde für die Ausführung einer jeden (pT)-Kurve der Druckapparat neu beschickt. Die Stoffmenge betrug jedesmal 90 g.

Als hinreichend kleine Erhitzungsgeschwindigkeit wurden 0·10° pro Minute gewählt. Aufgenommen wurden im ganzen 15 (pT)-Kurven, die in Fig. 11 aufgezeichnet sind.

In der Tabelle 28 sind für eine Reihe von Drucken die berechneten und die von mir einer im grossen Massstabe auf Grund der $(p\text{-}T)$-Kurven ausgeführten Zeichnung entnommenen Schmelzpunkte zusammengestellt. Dabei sind die von G. Tammann und mir bestimmten Schmelzpunkte des Glaubersalzes bei $p = 1$ kg mit 32·60 und 32·70° beibehalten worden.

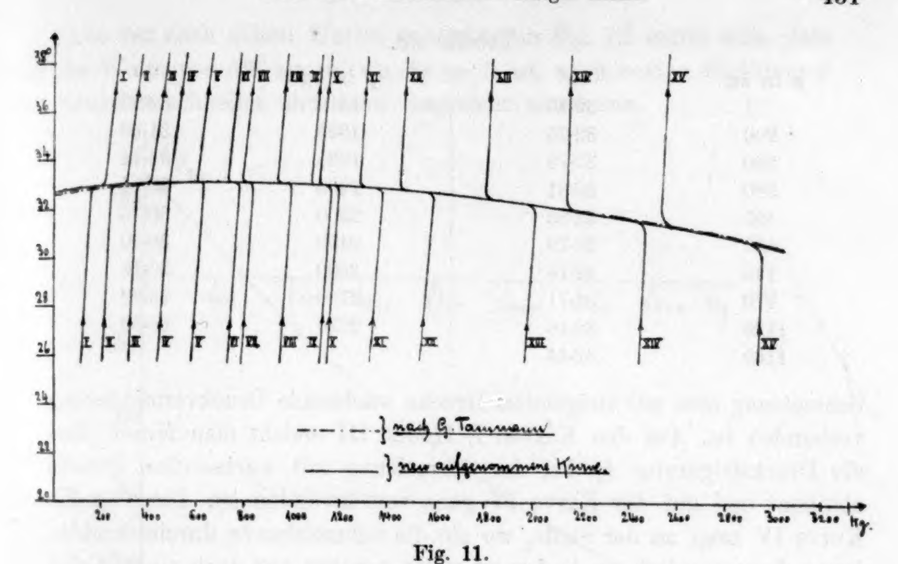


Fig. 11.

Tabelle 28.

p in kg	Schmelztemperatur nach *G. Tammann* t^0	neu bestimmt t^0	Abweichung
100	32·65	32·75	+ 0·10
200	32·68	32·76	+ 0·08
1000	32·56	32·58	+ 0·02
1500	32·12	32·12	± 0·00
2000	31·41	31·44	+ 0·03
2500	30·43	30·32	+ 0·11
3000	29·17	28·97	+ 0·20

Es zeigt sich, dass die Abweichungen zwischen den berechneten und neu bestimmten Schmelzpunkten fast durchweg kleiner sind als die Differenz der bei $p = 1$ kg bestimmten Schmelzpunkte. Auf zwei voneinander ganz verschiedenen Wegen ist man also praktisch zu derselben Schmelzkurve gelangt.

In einer weitern Tabelle 29 habe ich für 19 verschiedene Drucke die den $(p\text{-}T)$-Kurven direkt entnommenen Schmelzpunkte zusammengestellt (vgl. S. 432).

Der für das Glaubersalz vorliegende Fall, dass sich sein Temperaturmaximum auf der Schmelzkurve realisieren lässt, wird durch den Verlauf der $(p\text{-}T)$-Kurven in Fig. 11 aufs deutlichste veranschaulicht. Bei den kleinern Drucken von einigen hundert kg folgt der Schmelzung eine Drucksteigerung, während bei den höhern Drucken mit der

Tabelle 29.

p in kg	t^0	p in kg	t^0
1	32·70	1512	32·08
200	32·76	1825	31·60
290	32·79	1925	31·44
380	32·81	2200	30·94
495	32·83	2300	30·76
630	32·79	2400	30·60
725	32·76	2600	30·16
770	32·71	2700	29·90
1126	32·46	2850	29·50
1160	32·44		

Schmelzung eine mit steigendem Drucke wachsende Druckverminderung verbunden ist. Aus den Kurven I, II und III ersieht man ferner, dass die Drucksteigerung Δp bei der Schmelzung mit wachsendem Drucke abnimmt und auf der Kurve IV ganz verschwunden ist. Diese (p-T)-Kurve IV zeigt an der Stelle, wo sie die Schmelzkurve durchschneidet, keine diskontinuierliche Änderung mehr, sondern nur noch einen Knick Über 500 kg tritt dann auf der (p-T)-Kurve V bei der Schmelzung ein geringer Druckabfall ein, der mit steigendem Drucke zuerst schneller und dann langsamer wächst. Aus Fig. 11 ist ferner zu ersehen, dass die (p-T)-Kurve IV, für welche eine diskontinuierliche Änderung des Drucks beim Schmelzen fehlt, durch das Temperaturmaximum der Schmelzkurve geht. Hiermit ist direkt erwiesen, dass im Maximum der Schmelzkurve $\Delta v = 0$ wird. Für diesen Punkt der Schmelzkurve ergeben sich aus meinen Bestimmungen die Koordinaten zu 495 kg und 32·81°, während 460 kg und 32·72° berechnet wurden.

Die durch die Schmelzung bedingten Druckänderungen Δp sind gleich den Abständen zwischen den beiden geradlinig verlaufenden (p-T)-Linien im kristallisierten und flüssigen Zustande für den zugehörigen mittlern Schmelzdruck. Diese Druckänderungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 30.

Kurve	p_{Mittel}	Δp	Kurve	p_{Mittel}	Δp
I	200	74	IX	1127	144
II	290	52	X	1160	151
III	381	29	XI	1330	186
IV	495	0	XII	1512	220
V	626	32	XIII	1910	290
VI	723	55	XIV	2310	350
VII	770	66	XV	2750	410
VIII	970	110			

Aus der nach diesen Werten gezeichneten Fig. 12 ergibt sich, dass die Δp-Werte von 495 kg ab, wo $\Delta p = 0$ ist, nach beiden Richtungen hin zunächst schneller und dann langsamer abnehmen.

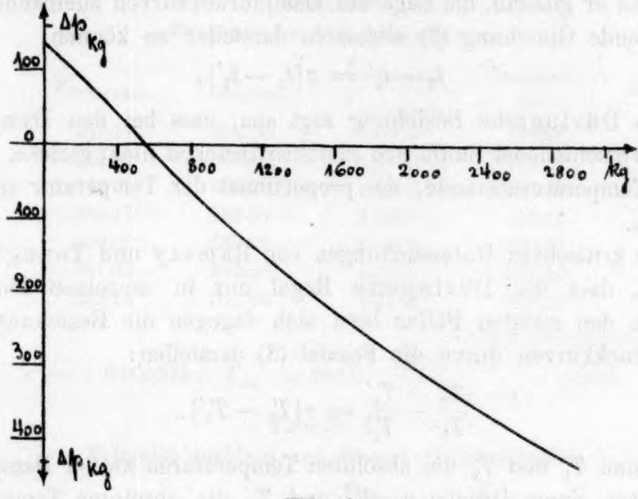


Fig. 12.

Über die Lage der Schmelzkurven verschiedener Stoffe zueinander.

Die Lage der Dampfdruckkurven verschiedener Stoffe zueinander ist vielfach untersucht worden, und man hat für eine Reihe von Stoffen Regeln gefunden, welche gestatten, aus der Dampfdruckkurve des e i n e n Stoffes die Dampfdruckkurven anderer Stoffe zu berechnen. Betreffs der Schmelzkurven liegt eine ähnliche Untersuchung meines Wissens nicht vor.

Bevor auf die Regel, welche die Lage der Schmelzkurven zueinander bestimmt, eingegangen wird, sollen die Regeln, welche man betreffs der Lage der Dampfdruckkurven zueinander gefunden hat, kurz besprochen werden.

Es handelt sich im wesentlichen um die Aufgabe, aus der für einen Stoff gegebenen Gleichgewichtskurve zwischen Flüssigkeit und Dampf, $p = f(t)$, die Gleichgewichtskurve aller übrigen Stoffe zu finden.

Dalton[1]) hat zuerst die Behauptung aufgestellt, dass, wenn t_1 und t_2 die Temperaturen auf den Dampfdruckkurven zweier Stoffe beim Drucke p und t_1' und t_2' die Temperaturen bei einem andern Drucke p' bedeuten, die Beziehung gilt:

$$t_2 - t_2' = t_1 - t_1', \tag{1}$$

[1]) Mem. of the lit. and phil. Soc. of Manchester 5, 550 (1801).

d. h. nach Dalton sollen die Dampfdruckkurven verschiedener Stoffe in gleichem Abstande voneinander verlaufen.

Düring[1]) hat eingesehen, dass diese einfache Beziehung nicht besteht, und er glaubte, die Lage der Dampfdruckkurven zueinander durch die folgende Gleichung (2) allgemein darstellen zu können:

$$t_2 - t_2' = z[t_1 - t_1']. \tag{2}$$

Die Düringsche Beziehung sagt aus, dass bei den Dampfdruckkurven verschiedener Stoffe den gleichen Drucken nicht gleiche, sondern solche Temperaturabstände, die proportional der Temperatur sind, entsprechen.

Die kritischern Untersuchungen von Ramsay und Young[2]) haben ergeben, dass die Düringsche Regel nur in einzelnen Fällen zutrifft. In den meisten Fällen lässt sich dagegen die Beziehung zweier Dampfdruckkurven durch die Formel (3) darstellen:

$$\frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2'}{T_1'} = c[T_1 - T_1']. \tag{3}$$

Hierin sind T_1 und T_2 die absoluten Temperaturen zweier Dampfdruckkurven bei einem Drucke p, T_1' und T_2' die absoluten Temperaturen derselben Dampfdruckkurven bei einem Drucke p'.

Die Formel (3) sagt aus, dass bei den Dampfdruckkurven verschiedener Stoffe, bei zwei gleichen Drucken, zwischen der Differenz der Quotienten aus den absoluten Temperaturen und der Differenz der absoluten Temperaturen Proportionalität besteht.

Die Konstante c kann positive und negative Werte annehmen. Wird sie Null, so erhält man die Beziehung von Düring.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Konstante c in der Ramsay- und Youngschen Formel bei Stoffen, die nahe miteinander verwandt sind, in der Regel Null wird. Doch kommt auch bei durchaus nicht verwandten Stoffen, wie für N_2O_4 und H_2O[3]) der Fall vor, dass c Null wird. Aus dem Wert der Konstanten c kann also kaum auf den so unsichern Begriff einer Verwandtschaft zweier Stoffe geschlossen werden.

In den folgenden Tabellen sind für je ein Stoffpaar die absoluten Temperaturen für denselben Druck und die Quotienten $\frac{T_{\text{Stoff 1}}}{T_{\text{Stoff 2}}}$ zusammengestellt. Diese Quotienten wurden in Abhängigkeit von der Temperatur in ein Koordinatensystem eingetragen und durch die so

[1]) Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie. Leipzig 1878.
[2]) Phil. Mag. 21, 33 (1886).
[3]) Phil. Mag. 21, 47 (1886).

erhaltenen Punkte eine gerade Linie gelegt. Die Bestimmungsstücke dieser Geraden, der Wert $\frac{T_{\text{Stoff 1}}}{T_{\text{Stoff 2}}}$ für die Schmelztemperatur beim Drucke

Tabelle 31.

Benzophenon und Acetophenon.

kg	$T_{\text{Benzophen.}}$	$T_{\text{Acetophen.}}$	$\frac{T_{\text{Benzophen.}}}{T_{\text{Acetophen.}}}$	$T_{\text{Benzophen.}}$ ber.	Abweichung
1	321·11	292·20	1·0989	320·98	+ 0·13
500	334·60	303·50	1·1025	334·52	— 0·08
1000	346·89	313·70	1·1058	346·76	— 0·13
1500	359·17	323·90	1·1089	359·14	— 0·03
2000	370·81	333·50	1·1119	370·82	+ 0·01
2500	381·30	342·20	1·1143	381·45	+ 0·15
3000	389·14	348·60	1·1163	389·28	+ 0·14
				Mittlere Abweichung	0·10

$$c = +0{\cdot}000324\,;\quad T_{\text{Ac.}} = 292{\cdot}2\,;\quad \left(\frac{T_1'}{T_2'}\right)_{p\,=\,1\,\text{kg}} = 1{\cdot}0985\,.$$

Tabelle 32.

Trimethylcarbinol und Dimethyläthylcarbinol.

kg	$T_{\text{Trimethyl.}}$	$T_{\text{Dimethyl.}}$	$\frac{T_{\text{Trimethyl.}}}{T_{\text{Dimethyl.}}}$	$T_{\text{Dimethyl.}}$ ber.	Abweichung
1	297·5	264·55	1·1244	264·67	+ 0·12
500	313·4	274·94	1·1400	275·00	+ 0·06
1000	328·0	284·0	1·1549	284·20	+ 0·20
1500	341·4	292·0	1·1685	292·00	± 0·00
2000	350·6	298·25	1·1755	298·16	— 0·09
2500	358·0	303·0	1·1815	302·62	— 0·38
3000	365·0	307·3	1·1910	307·30	± 0·00
				Mittlere Abweichung	0·12

$$c = +0{\cdot}000979;\quad T_{\text{Trim.}} = 297{\cdot}5;\quad \left(\frac{T_1'}{T_2'}\right)_{p\,=\,1\,\text{kg}} = 1{\cdot}1240.$$

Tabelle 33.

Diphenylamin und Anilin.

kg	$T_{\text{Diphenyl.}}$	T_{Anilin}	$\frac{T_{\text{Diphenyl.}}}{T_{\text{Anilin}}}$	$T_{\text{Diphenyl.}}$ ber.	Abweichung
1	326·4	266·9	1·2229	326·68	+ 0·28
500	338·2	276·7	1·2223	338·68	+ 0·48
1000	350·1	285·9	1·2245	349·94	— 0·16
1500	361·4	295·1	1·2250	361·20	— 0·20
2000	371·4	303·3	1·2245	371·24	— 0·16
2500	381·3	311·2	1·2245	380·90	— 0·40
				Mittlere Abweichung	0·28

$$c = 0;\quad \left(\frac{T_1'}{T_2'}\right)_{p\,=\,1\,\text{kg}} = 1{\cdot}2240.$$

Tabelle 34.

Natrium und Kalium.

kg	$T_{Natr.}$	$T_{Kal.}$	$\frac{T_{Natr.}}{T_{Kal.}}$	$T_{Natr.}$ ber.	Abweichung
1	370·8	332·5	1·1152	370·87	+0·07
500	375·2	339·3	1·1058	375·26	+0·06
1000	379·6	346·3	1·0961	379·60	±0·00
1500	383·6	353·4	1·0860	383·89	+0·29
2000	387·45	359·5	1·0780	387·36	−0·09
2500	390·9	364·6	1·0721	390·48	−0·42
3000	394·0	369·7	1·0630	393·36	−0·64
				Mittlere Abweichung	0·22

$$c = -0{\cdot}001397; \quad T_{Kal.} = 332{\cdot}5; \quad \left(\frac{T_1'}{T_2'}\right)_{p = 1\,kg} = 1{\cdot}1154.$$

Tabelle 35.

Kalium und Wasser.

kg	$T_{Kal.}$	T_{Wasser}	$\frac{T_{Kal.}}{T_{Wasser}}$	T_{Wasser} ber.	Abweichung
1	332·5	273·0	1·2170	274·70	+1·70
250	335·7	271·4	1·2382	271·30	−0·10
500	339·3	269·26	1·2601	269·29	+0·03
750	343·0	266·98	1·2847	266·70	−0·28
1000	346·3	264·54	1·3090	264·35	−0·19
1250	350·5	262·07	1·3373	261·60	−0·47
1500	353·4	259·39	1·3624	259·30	−0·09
1750	357·0	256·72	1·3905	256·70	−0·02
2000	359·5	253·94	1·4156	254·80	+0·86
				Mittlere Abweichung	0·41

$$c = +0{\cdot}00732; \quad T_{Kal.} = 332{\cdot}5; \quad \left(\frac{T_1'}{T_2'}\right)_{p = 1\,kg} = 1{\cdot}210.$$

Tabelle 36.

Naphtalin und Nitrobenzol.

kg	$T_{Naphtalin}$	$T_{Nitrobenzol}$	$\frac{T_{Naphtalin}}{T_{Nitrobenzol}}$	$T_{Naphtalin}$ ber.	Abweichung
1	352·95	278·67	1·2665	352·57	−0·38
500	370·22	290·20	1·2757	370·26	+0·04
1000	386·76	301·00	1·2849	387·08	+0·32
1500	402·96	311·30	1·2944	402·74	−0·22
2000	418·70	320·70	1·3055	418·32	−0·38
2500	433·36	329·90	1·3136	433·15	−0·21
3000	448·0	339·00	1·3215	447·98	−0·02
				Mittlere Abweichung	0·22

$$c = +0{\cdot}00093; \quad T_{Nl.} = 278{\cdot}67; \quad \left(\frac{T_1'}{T_2'}\right)_{p = 1\,kg} = 1{\cdot}2652.$$

$p = 1$ kg und die Neigung c der Geraden sind ebenfalls in den folgenden Tabellen angegeben. Mit Hilfe dieser Konstanten wurden die Schmelztemperaturen von $T_{\text{Stoff 1}}$ zurückberechnet. Die Differenzen zwischen diesen Werten und den direkt beobachteten sind in der letzten Kolumne aufgeführt.

Da die mittlern Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Schmelztemperaturen für die verschiedenen Drucke nur 0·23 bis 0·10° betragen, die Versuchsfehler also kaum überschreiten dürften, so darf man behaupten, dass die Lage der Schmelzkurven zueinander durch dasselbe Gesetz bestimmt wird, welches die Lage der Dampfdruckkurven zueinander regelt.

Dieselben Berechnungen, wie für vorstehende sechs Stoffpaare, habe ich noch an 15 weitern Stoffpaaren[1]) angestellt. Von der Wiedergabe des ganzen Zahlenmaterials in der vorstehenden Form soll hier abgesehen werden. Ich beschränke mich darauf, in der Tabelle 37 die folgenden Daten wiederzugeben:

1. die Werte $\left(\frac{T_1'}{T_2'}\right)_{p=1\,\text{kg}}$,
2. die Konstante c,

Tabelle 37.

Nr.	Stoffpaare	$\left(\frac{T_1'}{T_2'}\right)_{p=1\,\text{kg}}$	c	T_1'	Stoff, dessen Temp. a. d. Abszissenachse abgetr. ist
1	Benzylanilin : Anilin	1·1573	0·00000	—	Anilin
2	Diphenylamin : Anilin	1·2240	0·00000	—	Anilin
3	Palmitinsäure : Erucasäure	1·0972	0·00000	—	Palmitins.
4	Myristinsäure : Laurinsäure	1·0288	0·00000	—	Laurins.
5	Jodtoluol : Chlortoluol	1·0962	+0·00018	306·85	Jodtol
6	Benzophenon : Acetophenon	1·0985	+0·00032	292·20	Acetophen
7	Xylol : Benzol	1·0287	+0·00056	286·50	Xylol
8	Kohlensäure : Naphtalin	1·6337	+0·00060	216·20	Kohlensäure
9	Xylol : Nitrobenzol	1·0280	+0·00090	286·20	Xylol
10	Nitrobenzol : Naphtalin	1·2652	+0·00093	278·67	Nitrobenz.
11	Trimethylcarb. : Dimethyläthylcarb.	1·1240	+0·00097	297·50	Trimethyl.
12	Naphtalin : Essigsäure	1·2185	+0·00097	352·95	Naphtalin
13	Naphtalin : Kalium	1·0617	+0·00158	352·95	Naphtalin
14	Benzol : Wasser	1·0200	+0·00525	278·40	Benzol
15	Schwefel (monokl.) : Wasser	1·4160	+0·00559	387·50	Schwefel
16	Anilin : Wasser	0·9733	+0·0060	266·90	Anilin
17	Kalium : Wasser	1·2100	+0·00732	332·50	Kalium
18	Toluidin : Xylol	1·0990	−0·00092	286·20	Xylol
19	Natrium : Kalium	1·1154	−0·00139	332·50	Kalium
20	Kalium : Benzophenon	1·0350	−0·00245	332·50	Kalium

[1]) Für eine Reihe von Stoffen sind die Koordinaten für die Schmelzkurven G. Tammans Buche: „Kristallisieren und Schmelzen“, entnommen.

3. die zu dem Druck p' gehörige Temperatur T_1', von der aus die Temperaturen auf der Abszissenachse zu zählen sind,

4. die Angabe des Stoffes, dessen Temperaturen als Abszissen gewählt wurden.

In der folgenden Tabelle 38 sind noch die mittlern Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Temperaturen für die einzelnen Stoffe zusammengestellt. Die Nummer neben dem Namen der Stoffe weist auf die Nummer des zugehörigen Stoffpaares der vorigen Tabelle hin.

Tabelle 38.

Nr.	Stoff	Mittlere Abweichung	Nr.	Stoff	Mittlere Abweichung
1	Benzylanilin	0·10	11	Dimethyläthylcarbinol	0·12
2	Diphenylamin	0·28	12	Essigsäure	0·17
3	Erucasäure	0·25	13	Kalium	0·14
4	Myristinsäure	0·25	14	Wasser	0·37
5	Chlortoluol	0·10	15	„	0·44
6	Benzophenon	0·10	16	„	0·48
7	Benzol	0·26	17	„	0·41
8	Naphtalin	0·21	18	Toluidin	0·38
9	Nitrobenzol	0·28	19	Natrium	0·22
10	Naphtalin	0·22	20	Benzophenon	0·28

Die Abweichungen bei Wasser und Toluidin überschreiten wohl den zulässigen mittlern Fehler, und es scheint, dass die Ramsay-Youngsche Formel einer beliebigen Kombination der Schmelzkurven verschiedener Stoffe untereinander nicht ganz standhält. Beschränkt man jedoch ihre Anwendung auf etwas verwandtere Stoffe, so gestattet die Ramsay-Youngsche Formel die Berechnung der Koordinaten der Schmelzkurve eines Stoffes aus der Schmelzkurve eines andern Stoffes, wenn für die Schmelzkurve des ersten Stoffes nur zwei Punkte durch ihre Koordinaten gegeben sind.

Ob sich die Ramsay-Youngsche Formel, die sich in der Anwendung auf Schmelzkurven bis zu Drucken von 3000 kg als recht zutreffend erwiesen hat, auch bei höhern Drucken, besonders jenseits des Maximums der Schmelzkurve, bewähren wird, kann nur die Erfahrung lehren.

Zum Schluss möchte ich mir erlauben, Herrn Prof. Dr. G. Tammann für seinen mir freundlich gewährten Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen den Natriumsalzen der Monobromessig- und unterschwefligen Säure.

Von

Sergius Krapiwin.

(Eingegangen am 23. 7. 12.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich eine Arbeit über die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen monochloressigsaurem Natrium und Natriumthiosulfat in wässerigen Lösungen veröffentlicht. In der vorliegenden Mitteilung will ich die Ergebnisse wiedergeben, die bei der Messung der Reaktion zwischen monobromessigsaurem Natrium und Natriumthiosulfat beobachtet wurden.

Um das reine Anfangsprodukt zu bereiten, rieb ich die reine Kahlbaumsche Monobromessigsäure in grossem Porzellanmörser mit einem Überschuss von Natriumbicarbonat und wenig wässerigem Alkohol zusammen. Nach der Beendigung der Reaktion wurde der dicke Brei mit 95 % Alkohol gekocht, die heisse Lösung filtriert und rasch abgekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle saugte ich sorgfältig ab und trocknete sie bei Zimmertemperatur im Vakuum über Schwefelsäure. Das gewonnene Salz war rein:

0·4002 g Substanz gaben 0·1786 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $CH_2BrCOONa$
Na	14·45 %	14·29 %

Das reine entwässerte unterschwefligsaure Natrium hatte ich in grossem Vorrat von meinen frühern Versuchen.

Sämtliche Versuche wurden bei 25° in einem grossen Ostwaldschen Thermostaten mit gutem elektrischem Rührer durchgeführt. Ich wog die bestimmten Substanzmengen, löste sie in passenden Volumina Wasser bei 25° und mischte (mit grossen Pipetten) die gleichen Volumina der beiden Lösungen. Von Zeit zu Zeit nahm ich 5 oder 10 ccm (Pipette mit zwei Strichen) vom Reaktionsgemisch, goss sie in 50 bis

[1]) Journ. Chim. Phys. 10, Nr. 2. S. 289.

100 ccm eiskaltes Wasser mit ungenügender Menge Jodlösung von passender bekannter Konzentration aus, brachte Stärkelösung dazu und titrierte mit derselben Jodlösung. Um Anfangstiter einzustellen, titrierte ich 5 oder 10 ccm eines Gemisches von gleichen Volumina Natriumthiosulfatlösung und Wasser bei 25°. Die Neutralsalze und Thiosulfat löste ich in demselben Messkolben auf.

Die Ergebnisse der Versuche sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 1.

$0{\cdot}25\ Na_2S_2O_3 + 0{\cdot}25\ CH_2BrCOONa$.

Anfangstiter 45·50 ccm.

ϑ'	x	$A-x$	$k=\frac{1}{0{\cdot}25\,\vartheta}\cdot\frac{x}{A-x}$
13	35·52	9·98	1·095
15·5	36·78	8·72	1·082
18·5	37·88	7·62	1·073
22	38·86	6·64	1·064
26	39·66	5·84	1·045
30	40·28	5·22	1·029

Reaktionsverlauf = 88·53 % $M = 1{\cdot}065 \pm 0{\cdot}024$

Tabelle 2.

$0{\cdot}05\ Na_2S_2O_3 + 0{\cdot}05\ CH_2BrCOONa$.

Anfangstiter 45·79 ccm.

ϑ'	x	$A-x$	$k=\frac{1}{0{\cdot}05\,\vartheta}\cdot\frac{x}{A-x}$
9	10·61	35·18	0·6698
14	14·37	31·42	0·6534
20·5	19·11	26·68	0·6986
24	20·99	24·80	0·7052
28·5	22·91	22·88	0·7028
33	24·41	21·38	0·6920
36·5	25·77	20·02	0·7054
41·5	27·27	18·52	0·7096
53·5	29·99	15·80	0·7094
60	31·17	14·62	0·7106
70·5	32·77	13·02	0·7142
84	34·21	11·58	0·7034
92·5	35·07	10·72	0·7076
103·5	35·87	9·92	0·6988
119	36·87	8·92	0·6946
132·5	37·57	8·22	0·6898

Reaktionsverlauf = 82·04 % $M = 0{\cdot}7030 \pm 0{\cdot}0070$

Tabelle 3.

0·05 $Na_2S_2O_3$ + 0·05 $CH_2BrCOONa$.

Anfangstiter 47·58 ccm.

ϑ'	x	$A-x$	$k=\frac{1}{0{\cdot}05\,\vartheta}\cdot\frac{x}{A-x}$
5·5	7·60	39·98	0·6910
11·5	12·60	34·08	0·6426 (?)
17	17·46	30·12	0·6820
23·5	21·58	26·00	0·7062
32	25·16	22·42	0·7016
40·5	27·58	20·00	0·6810
49	29·88	17·70	0·6890
59	31·98	15·60	0·6948
69	33·68	13·90	0·7023
79·5	35·20	12·58	0·7034
90·5	36·20	11·48	0·6968
103·5	37·18	10·40	0·6908
118·5	38·30	9·28	0·6965
128·5	38·78	8.80	0·6858
141	39·36	8·22	0·6808

Reaktionsverlauf = 82·30 % M = **0·693 ± 0·006**

Tabelle 4.

0·05 $Na_2S_2O_3$ + 0·05 $CH_2BrCOONa$.

Anfangstiter 47·63 ccm.

ϑ'	x	$A-x$	$k=\frac{1}{0{\cdot}05\,\vartheta}\cdot\frac{x}{A-x}$
19	18·91	28·72	0·6929
24	21·65	25·98	0·6944
29·5	24·19	23·44	0·6997
36	26·53	21·10	0·6984
40	28·01	19·62	0·7139
46	29·41	18·22	0·7015
51	30·51	17·12	0·6988
60	32·25	15·38	0·6990
70	33·81	13·82	0·6988
82	35·11	12·52	0·6839
93·5	36·31	11·32	0·6860
105	37·35	10·28	0·6922
118·5	38·21	9·42	0·6844
133	39·05	8·58	0·6842
147	39·69	7·92	0·6817
166·5	40·63	7·00	0·6971
180·5	41·11	6·52	0·6985

Reaktionsverlauf = 86·30 % M = **0·694 ± 0·008**

Tabelle 5.

$0{\cdot}01\ Na_2S_2O_3 + 0{\cdot}01\ CH_2BrCOONa$.

Anfangstiter 16·99 ccm.

ϑ'	x	$A-x$	$k = \frac{1}{0{\cdot}01\,\vartheta} \cdot \frac{x}{A-x}$
27	1·95	15·04	0·4801
34·5	2·31	14·68	0·4560
43	2·69	14·30	0·4375
64·5	3·89	13·10	0·4603
82·5	4·61	12·38	0·4513
96	5·21	11·78	0·4606
118	5·87	11·12	0·4473
131·5	6·31	10·68	0·4492
147·5	6·97	10·02	0·4717
171	7·45	9·54	0·4567
191	7·77	9·22	0·4423
207	8·11	8·88	0·4463
216·5	8·31	8·68	0·4422

Reaktionsverlauf = 48·90 % $\qquad M = 0{\cdot}454 \pm 0{\cdot}012$

Tabelle 6.

$0{\cdot}01\ Na_2S_2O_3 + 0{\cdot}01\ CH_2BrCOONa$.

Anfangstiter 59·78 ccm.

ϑ	x	$A-x$	$k = \frac{1}{0{\cdot}01\,\vartheta} \cdot \frac{x}{A-x}$
49	10·98	48·80	0·4590
57	12·34	47·34	0·4572
67	14·10	45·68	0·4607
74	15·08	44·70	0·4559
82·5	16·36	43·42	0·4567
92·5	17·70	42·08	0·4547
102	19·26	40·52	0·4660
110·5	20·16	39·62	0·4605
118	20·98	38·80	0·4583
129·5	22·36	37·42	0·4614
142·5	23·66	36·12	0·4597
155	24·76	35·02	0·4561
168	25·94	33·84	0·4563
176	26·40	33·38	0·4481

Reaktionsverlauf = 44·26 % $\qquad M = 0{\cdot}457 \pm 0{\cdot}003$

Tabelle 7.

$0{\cdot}02\ Na_2S_2O_3 + 0{\cdot}01\ CH_2BrCOONa$.

Anfangstiter = 92·52 ccm.

$a = 46{\cdot}26.\quad b = 92{\cdot}52.$

ϑ'	x	$b-x$	$a-x$	$k = \frac{1}{0{\cdot}01\,\vartheta} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$
50·5	16·94	75·58	29·32	0·5024
66	20·54	71·98	25·72	0·5091
77	22·54	69·98	23·72	0·5048
99	25·98	66·54	20·28	0·5000
112·5	28·18	64·34	18·08	0·5123
122	29·00	63·52	17·26	0·5000
131·5	30·20	62·32	16·06	0·5040
141	31·12	61·40	15·14	0·5013
152	32·18	60·34	14·08	0·5016
162	33·08	59·44	13·18	0·5021

Reaktionsverlauf = 71·50 % $\qquad M = 0{\cdot}504 \pm 0{\cdot}003$

Tabelle 8.

$0{\cdot}01\ Na_2S_2O_3 + 0{\cdot}02\ CH_2BrCOONa$.

Anfangstiter = 58·00 ccm.

$a = 58{\cdot}00.\quad b = 116{\cdot}00.$

ϑ	x	$a-x$	$b-x$	$k = \frac{1}{0{\cdot}01\,\vartheta} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$
53·5	22·08	35·92	93·92	0·5010
62·5	24·82	33·18	91·18	0·5084
71·5	26·82	31·18	89·18	0·5029
78	28·48	29·52	87·52	0·5048
85	30·16	27·84	85·84	0·5095
93	31·62	26·38	84·38	0·5046
101	33·22	24·78	82·78	0·5079
111·5	34·90	23·10	81·10	0·5048
119	36·08	21·92	79·92	0·5047
127	37·30	20·70	78·70	0·5058
136	38·52	19·48	77·48	0·5054
144·5	39·50	18·50	76·50	0·5026
151	40·16	17·84	75·84	0·5001

Reaktionsverlauf = 69·07 % $\qquad M = 0{\cdot}505 \pm 0{\cdot}003$

Tabelle 9.

$0{\cdot}05\ Na_2S_2O_3 + 0{\cdot}05\ CH_2BrCOONa + 0{\cdot}05\ NaBr$.

Anfangstiter 69·48 ccm.

ϑ'	x	$A-x$	$k=\frac{1}{0{\cdot}05\,\vartheta}\cdot\frac{x}{A-x}$
51	45·90	23·58	0·7632
59·5	48·30	21·18	0·7665
68	50·06	19·42	0·7582
74·5	51·26	18·22	0·7551
84·5	52·78	16·70	0·7480
97·5	54·44	15·04	0·7425
105	55·18	14·30	0·7350
112·5	55·86	13·62	0·7283
119·5	56·70	12·78	0·7423
127	57·28	12·20	0·7392
138	58·04	11·44	0·7335
148·5	58·76	10·72	0·7379
157	59·16	10·32	0·7303

Reaktionsverlauf = 85·13 % $\quad$ M = 0·745 ± 0·012

Tabelle 10.

$0{\cdot}05\ Na_2S_2O_3 + 0{\cdot}05\ CH_2BrCOONa + 0{\cdot}05\ NaJ$.

Anfangstiter = 69·01 ccm.

ϑ'	x	$A-x$	$k=\frac{1}{0{\cdot}05\,\vartheta}\cdot\frac{x}{A-x}$
60	47·61	21·40	0·7415
71	50·17	18·84	0·7499
77·5	51·37	17·64	0·7515
85	52·53	16·48	0·7501
93	53·63	15·38	0·7501
108	55·13	13·88	0·7353
115	55·89	13·12	0·7408
122·5	56·49	12·52	0·7367
129	57·23	11·78	0·7534
137	57·79	11·22	0·7519
148	58·47	10·52	0·7509
158·5	58·93	10·08	0·7394

Reaktionsverlauf = 85·31 % $\quad$ M = 0·746 ± 0·007

Tabelle 11.

$0{\cdot}01\ Na_2S_2O_8 + 0{\cdot}01\ CH_2BrCOONa + 0{\cdot}01\ NaBr.$

Anfangstiter = 28·32 ccm.

ϑ'	x	$A-x$	$k=\frac{1}{0{\cdot}01\,\vartheta}\cdot\frac{x}{A-x}$
67·5	7·08	21·24	0·4939
75·5	7·74	20·58	0·4980
84	8·34	19·98	0·4968
95·5	9·20	19·12	0·5040
105·5	9·94	18·38	0·5125
119	10·64	17·68	0·5058
135	11·48	16·84	0·5047
151·5	12·30	16·02	0·5070
162·5	12·74	15·58	0·5034
174·5	13·24	15·08	0·5034
187	13·74	14·58	0·5040
198·5	14·08	14·24	0·4979
209	14·42	13·90	0·4976

Reaktionsverlauf = 50·93 %. $M = 0{\cdot}502 \pm 0{\cdot}005$

Tabelle 12.

$0{\cdot}01\ Na_2S_2O_8 + 0{\cdot}01\ CH_2BrCOONa + 0{\cdot}01\ NaJ.$

Anfangstiter = 28·18 ccm.

ϑ'	x	$A-x$	$k=\frac{1}{0{\cdot}01\,\vartheta}\cdot\frac{x}{A-x}$
81	8·14	20·04	0·5016
90	8·74	19·44	0·4996
98	9·30	18·88	0·5025
109	10·00	18·18	0·5047
124·5	10·86	17·32	0·5036
141·5	11·76	16·42	0·5064
155·5	12·46	15·72	0·5097
169	12·96	15·22	0·5040
181	13·40	14·78	0·5006
192·5	13·80	14·38	0·4986
203·5	14·24	13·94	0·5019
215·5	14·68	13·50	0·5048

Reaktionsverlauf = 52·11 %. $M = 0{\cdot}503 \pm 0{\cdot}003$

Tabelle 13.

0·01 $Na_2S_2O_3$ + 0·01 $CH_2BrCOONa$ + 0·01 $NaNO_3$.

Anfangstiter = 57·75 ccm.

ϑ'	x	$A-x$	$k=\frac{1}{0\cdot01\,\vartheta}\cdot\frac{x}{A-x}$
44	10·45	47·30	0·5020
53	12·15	45·60	0·5025
60	13·51	44·24	0·5089
67	14·61	43·14	0·5055
75	15·93	41·82	0·5078
83	17·05	40·70	0·5046
94	18·51	39·24	0·5019
101·5	19·61	38·14	0·5078
109	20·55	37·20	0·5070
117	21·35	36·40	0·5013
127	22·65	35·10	0·5082
133·5	23·27	34·48	0·5055
139·5	23·75	34·00	0·5007

Reaktionsverlauf = 40·78 %. M = 0·505 ± 0·003

Tabelle 14.

0·01 $Na_2S_2O_3$ + 0·01 $CH_2BrCOONa$ + 0·01 Na_2SO_4.

Anfangstiter = 46·72.

ϑ'	x	$A-x$	$k=\frac{1}{0\cdot01\,\vartheta}\cdot\frac{x}{A-x}$
50·5	9·68	37·04	0·5175
73	12·74	33·98	0·5137
83·5	14·10	32·62	0·5176
101·5	16·08	30·64	0·5171
120·5	17·84	28·88	0·5128
129·5	18·72	28·00	0·5162
139·5	19·58	27·14	0·5171
148·5	20·34	26·38	0·5190
159	21·10	25·62	0·5193
169·5	21·82	24·90	0·5170
183	22·62	24·10	0·5129
193·5	23·30	23·42	0·5141
203·5	23·94	22·78	0·5165

Reaktionsverlauf = 51·24 %. M = 0·516 ± 0·002

Tabelle 15.

0·05 $Na_2S_2O_3$ + 0·05 $CH_2BrCOONa$ in 50%igem Alkohol.

Anfangstiter = 25·42 ccm.

ϑ'	x	$A-x$	$k=\frac{1}{0.05\,\vartheta}\cdot\frac{x}{A-x}$
41·5	15·40	10·02	0·7408
45	15·94	9·48	0·7473
51·5	16·80	8·62	0·7528
57·5	17·38	8·04	0·7516
67	18·14	7·28	0·7437
73	18·52	6·90	0·7355
77·5	18·90	6·52	0·7482
88	19·44	5·98	0·7387
100·5	20·00	5·42	0·7379
109·5	20·52	4·90	0·7647
124	20·92	4·50	0·7486
141·5	21·40	4·02	0·7524

Reaktionsverlauf = 84·20%. M = 0·747 ± 0·008

Zusammenfassung.

1. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante hängt im hohen Grade von der Konzentration ab:

Konzentration	Konstante
0·25	1·065
0·05	0·697
0·01	0·456

2. Die Verdopplung der Natriumthiosulfat-, bzw. Natriummonobromacetatkonzentration erzeugt dieselbe Vergrösserung der Reaktionskonstante (Unterschied von Natriummonochloracetat):

$Na_2S_2O_3$	$CH_2BrCOONa$	k
0·01	0·02	0·505
0·02	0·01	0·504

3. Dementsprechend ruft der äquimolare Zusatz von $NaBr$, NaJ, $NaNO_3$ und Na_2SO_4 fast gleiche Erhöhungen der Reaktionskonstanten hervor:

0·01 $Na_2S_2O_3$ + 0·01 $CH_2BrCOONa$	k
+ 0·01 $CH_2BrCOONa$	0·505
0·01 $Na_2S_2O_3$	0·504
0·01 $NaBr$	0·502
0·01 NaJ	0·503
0·01 $NaNO_3$	0·505
0·01 Na_2SO_4	0·516

4. Alkoholzusatz vergrössert die Reaktionskonstante:

Konzentration	Lösungsmittel	k
0·05	Wasser	0·697
0·05	50%iger Alkohol	0·747

Moskau, Chem.-Physik. Laboratorium der höhern Frauenkurse, März 1912.

Über die Grösse der Oberflächenenergie fester Stoffe.

Von

William Jacob Jones[1].

(Eingegangen am 28. 11. 12.)

Die gewöhnlich verwendeten Methoden zur Bestimmung der Spannungen von Oberflächen, welche zwei Flüssigkeiten trennen, sind offenbar nicht anwendbar, um den Betrag der Energie zu ermitteln, die an Trennungsflächen zwischen festen Stoffen und Flüssigkeiten ihren Sitz hat. Das Vorhandensein dieser Energie und ihre Analogie mit der Oberflächenspannung in Flüssigkeiten ergeben sich deutlich aus den folgenden Tatsachen. Curie[2]) hat gezeigt, dass in einem Gemisch von Kristallen verschiedener Grössen in Berührung mit der Lösung, die kleinern Kristalle die Tendenz haben, sich aufzulösen, und die grössern eine solche, auf Kosten der erstern zu wachsen, mit dem Ergebnis, dass die Gesamtoberfläche, die der feste Stoff der Flüssigkeit darbietet, einem Minimum zustrebt. In der analytischen Chemie ist es wohlbekannt, dass viele frisch gefällten Stoffe leicht durch ein Filter gehen, das denselben Niederschlag zurückhalten kann, wenn man ihn eine Zeitlang in Berührung mit der Mutterlösung stehen liess. Dieses Verhalten zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit demjenigen von Flüssigkeitsoberflächen, wenn sie ihre Fläche frei verändern können.

Obgleich die sehr vollständige Analogie zwischen den Vorgängen der Verdampfung und der Lösung seit langem erkannt worden ist, verdanken wir doch erst Ostwald[3]) die Ausdehnung des Kelvinschen Theorems[4]) über die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Krümmung einer Flüssigkeitsoberfläche auf die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Grösse der festen Teilchen, die mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht stehen. Ostwald zeigte, dass die rote und gelbe Varietät des Quecksilberoxyds sich nur durch den Feinheitsgrad der Verteilung unterscheiden, und dass ihre Löslichkeiten verschieden waren. Durch

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Bull. Soc. Min. **8**, 145 (1885).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 495 (1900).

[4]) Proc. Roy. Soc. Edinb. 7. Febr. 1870.

Schütteln derselben Menge wässeriger Bromkaliumlösung mit den beiden Varietäten fand sich, dass, wenn sich das Gleichgewicht:

$$HgO + 2KBr + H_2O \rightleftarrows 2KOH + HgBr_2$$

eingestellt hatte, durch die gelbe Varietät mehr Kalilauge in Freiheit gesetzt worden war als durch die rote. Dies zeigt deutlich die grössere Löslichkeit des gelben Merkurioxyds an. Ostwald[1]) fand ferner durch Messung der Dichten der gesättigten Lösungen, dass die Löslichkeiten von Baryumnitrat, Merkurichlorid und Bleichlorid merklich von der Feinheit der Verteilung des festen Stoffes, der mit der Lösung in Berührung steht, abhing. In derselben Abhandlung entwickelt er eine Beziehung zwischen der Löslichkeit einer gegebenen Substanz in einem gegebenen Lösungsmittel und der Grösse der festen Teilchen, die mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht stehen. Er gibt die Gleichung:

$$R \,.\, T \log. \frac{c_2}{c_1} = 3 \,.\, \psi \,.\, \gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right),$$

wo R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, c_1, c_2 die Löslichkeiten der Substanz, wenn die festen Teilchen in Berührung mit den gesättigten Lösungen gleichförmige Kugeln von den Radien r_1, bzw. r_2 sind, φ das Molekularvolumen, und γ die Oberflächenenergie pro Flächeneinheit bedeuten. Der Faktor 3 ist unrichtig, weil Ostwald bei der Ableitung der Formel den Arbeitsbetrag berechnet, der bei der Umwandlung einer Anzahl Teilchen vom Radius r_1 in solche vom Radius r_2 gewonnen wird, anstatt, wie er es hätte tun sollen, die Arbeit zu berechnen, die gewonnen wird, wenn eine kleine Menge von den erstern weggenommen und den letztern zugefügt wird. Wie indessen Freundlich[2]) hervorgehoben hat, „ist aber die letztere Betrachtungsweise die richtige, denn nur bei ihr kann man die Löslichkeit der Teilchen als konstant betrachten, während sie bei Ostwald variabel ist und beim Verschwinden der Teilchem undefinierte Werte annimmt“.

Hulett[3]) hat die elektrische Leitfähigkeit gesättigter Lösungen von Gips und von Baryumsulfat im Gleichgewicht mit festen Teilchen verschiedener Feinheitsgrade gemessen. Tabelle 1 gibt die experimentellen Daten, die Konzentrationen der Salze in den gesättigten Lösungen und die Werte der Oberflächenenergie in Erg. cm^{-2}, wie sie daraus von Hulett berechnet worden sind.

---

[1]) Loc. cit. S. 502.

[2]) Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 144.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 37, 385 (1901).

Tabelle 1.

Fester Stoff	Durchmesser der Teilchen cm	Leitfähigkeit der Lösung 1/(Ohm.cm)	Konzentration der Lösung (berechnet aus Leitfähigkeit)	Oberflächenenergie Erg/qcm
Gips	0·0002	0·002206	15·33 Millimol/Liter	136
„	0·00003	0·002520	18·20 Millimol/Liter	
Baryumsulfat	0·00018	$2{\cdot}7 \,.\, 10^{-6}$	2·29 mg/Liter	520
„	0·00001	$4{\cdot}8 \,.\, 10^{-6}$	4·15 mg/Liter	

In allen obigen Fällen waren die mit der Lösung in Berührung stehenden Teilchen von sehr gleichförmiger Grösse, besonders bei Baryumsulfat, wo sie Kugelgestalt hatten. Hulett experimentierte auch mit Quecksilberoxyd; der Einfluss der Teilchengrösse auf die Löslichkeit war ganz merklich, aber wegen Ungleichmässigkeit der Grösse konnte keine Ermittlung der Oberflächenenergie unternommen werden. Ausser der Benutzung der unrichtigen Ostwaldschen Formel in seinen Berechnungen machte Hulett eine Anzahl von Fehlern. Er scheint angenommen zu haben, dass r_1, r_2 in der Formel die Durchmesser bedeuten. Bei der Umwandlung der dekadischen Logarithmen in natürliche, dividierte er mit 2·303 anstatt zu multiplizieren. Daher sind die Hulettschen Werte für die Oberflächenenergie unrichtig.

Freundlich[1]) gibt die Formel:

$$R.T \log_e \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{2\sigma}{\varrho}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right).$$

Hierin bedeuten λ_1, λ_2 die Löslichkeiten des Stoffs, wenn die festen Teilchen im Gleichgewicht mit den gesättigten Lösungen gleichförmige Kugeln von den Radien r_1, bzw. r_2, σ die Oberflächenenergie pro Flächeneinheit und ϱ die Dichte des festen Stoffs bedeuten. Freundlich gibt 1100 und 4000 Erg pro qcm als den Betrag der Energie pro Einheit der Oberfläche, welche festen Gips oder festes Baryumsulfat von den entsprechenden gesättigten Lösungen trennt, an.

Eine allgemeine Formel, die die Löslichkeiten einer Substanz in einem gegebenen Lösungsmittel und die Radien der kugelförmigen mit der Lösung in Berührung stehenden Teilchen des festen Stoffs verbindet, kann auf ähnliche Weise hergeleitet werden wie die R. v. Helmholtzsche Ableitung[2]) des Kelvinschen Theorems[3]). Es wird angenommen werden, dass der feste Stoff entweder amorph oder regulär-

[1]) Loc. cit.
[2]) Ann. d. Physik [3] **27**, 509 (1886).
[3]) Loc. cit.

kristallinisch ist. Wir betrachten zwei sphärische, voneinander getrennte Teilchen von den Radien r_1 und r_2. Die Energie pro Flächeneinheit an der Oberfläche, die den festen Stoff von der Flüssigkeit trennt, werde mit σ bezeichnet. Die Änderung im Werte von σ mit der Konzentration der Lösung ist wahrscheinlich klein. Da wir es nur mit sehr kleinen Konzentrationsbereichen zu tun haben, werden wir solche Änderungen vernachlässigen und σ als konstant betrachten. Die Arbeit, die bei der isothermen Überführung eines Gewichts dw von dem Teilchen r_1 nach dem Teilchen r_2 geleistet wird, ist $\sigma . da$, wo da die hervorgebrachte Flächenänderung bedeutet, denn es wird weder das Volumen, noch die Temperatur der ganzen Masse geändert. Diese Überführung involviert eine Zunahme da_1 der Oberfläche des ersten Teilchens und eine Abnahme da_2 der Oberfläche des zweiten. Daher können wir schreiben:

$$\sigma . da = \sigma\left(\frac{da_1}{dw_1} \cdot dw_1 - \frac{da_2}{dw_2} \cdot dw_2\right),$$

wo w_1 und w_2 die Gewichte der beiden Teilchen sind. Nun ist:

$$a_1 = 4\pi r_1^2 \quad \text{und:} \quad da_1 = 8\pi r . dr_1 .$$

Bezeichnen wir die Dichte der Teilchen mit ϱ, so haben wir:

$$w_1 = \frac{4}{3}\varrho\pi r_1^3; \quad dw_1 = 4\pi\varrho r_1^2 dr_1 \quad \text{und:} \quad \frac{da_1}{dw_1} = \frac{2}{\varrho r_1};$$

ähnlich: $$\frac{da_2}{dw_2} = \frac{2}{\varrho r_2}, \text{ da } dw_1 = dw_2,$$

ist die geleistete Arbeit:

$$\frac{2\sigma}{\varrho}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) . dw \quad \text{oder:} \quad \frac{-2\sigma}{\varrho}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) . dw.$$

Um den Kreisprozess vollständig zu machen, müssen wir durch osmotische Destillation das Gewicht dw der Substanz von der Lösung im Gleichgewicht mit dem Teilchen vom Radius r_2, wo der osmotische Druck (etwa) p_2 ist, nach der Lösung, die im Gleichgewicht steht mit dem Teilchen vom Radius r_1, wo der osmotische Druck p_1 ist, überführen. Die bei dieser osmotischen Destillation geleistete Arbeit muss jetzt berechnet werden.

Falls ein gelöster Stoff vollständig im undissociierten Zustand vorliegt, sieht man leicht, dass die geleistete Arbeit:

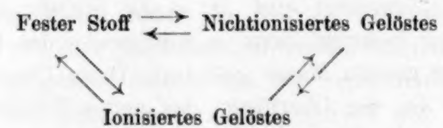
$$\frac{RT}{M} \log \frac{p_2}{p_1} \cdot dw = \frac{RT}{M} \log \frac{c_2}{c_1} \cdot dw$$

ist, wo c_1 und c_2 die entsprechenden Werte der Konzentrationen sind; denn die Arbeit pro Mol ist $RT . \log \frac{p_2}{p_1}$ und dw Gramm $= \frac{dw}{M}$ Mole,

wo M das Molekulargewicht bedeutet. Setzen wir diese beiden Werte für die Arbeit einander gleich, so erhalten wir in diesem Falle:

$$\frac{RT}{M}\cdot\log\frac{c_2}{c_1}=\frac{2\sigma}{\varrho}\cdot\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_1}\right). \tag{1}$$

Falls der gelöste Stoff in teilweise ionisiertem Zustand vorhanden ist, lässt sich die geleistete Arbeit auf folgendem Wege berechnen. In dem System fester Stoff + gesättigte Lösung muss ein Gleichgewicht von der Art:



bestehen. Die Gleichgewichte fester Stoff $\rightleftarrows$ nichtionisiertes Gelöstes und nichtionisiertes Gelöstes $\rightleftarrows$ Ionen wiegen indessen vor, während die Wirkung des Gleichgewichts fester Stoff $\rightleftarrows$ Ionen verschwindend gering ist. Es ist einleuchtend, dass in dem vorliegenden Problem, im Unterschied zu demjenigen der Berechnung der Potentiale von Konzentrationsketten, wo es uns nur auf die Konzentrationen der Ionen ankommt, der nichtdissociierte Teil des Gelösten nicht vernachlässigt werden darf, da er ebenfalls eine Rolle in dem Gleichgewicht zwischen dem Gelösten und dem mit der gesättigten Lösung in Berührung stehenden festen Stoff spielt. Der feste Stoff lasse bei der Lösung n Ionen entstehen, $A, B, C \ldots N$, und das nichtionisierte Gelöste werde mit M bezeichnet. Dann ist:

$$A+B+C+\ldots+N \rightleftarrows M.$$

Es kann angenommen werden, dass der osmotische Druck P in diesem Falle $(1-\gamma+n\gamma)\,\frac{RT}{v}$ ist, wo v das Volumen, in dem ein Mol des Gelösten aufgelöst ist, und $(1-\gamma)$ die Anzahl Mole von nichtionisierten Gelöstem in dem Volumen v bedeutet. Wenn wir eine nur für das Lösungsmittel durchlässige Membran verwenden, kann das Ganze isotherm und reversibel durch Kompression konzentriert werden. Die bei einer solchen Kompression geleistete Arbeit ist:

$$\int P dv=\int(1-\gamma+n\gamma)\frac{RTdv}{v}.$$

Aus den Untersuchungen von Bancroft[1]), von Bousfield[2]) und

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 188 (1899).

[2]) Phil. Trans. **A. 206**, 157 (1906).

besonders von A. A. Noyes und seinen Mitarbeitern[1]) ist bekannt, dass die Storchsche Verdünnungsformel[2]):

$$\frac{1-\gamma}{v} = k\left(\frac{\gamma}{v}\right)^m,$$

wo k und m Konstanten sind, für die wässerigen Lösungen eines starken Elektrolyten bei allen Temperaturen von 0 bis 306° gilt. Überdies sind die Werte von m für verschiedene Salze sehr konstant und variieren nicht mehr als von 1·36 bis 1·55, nicht nur bei binären Elektrolyten, sondern auch bei drei-, vier- und selbst fünfionigen Salzen. Wenn $m = 2$, erhalten wir das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz für einen binären Elektrolyten. Aus der Storchschen Formel erhalten wir:

$$v = k^{\frac{1}{m-1}} . \gamma^{\frac{m}{m-1}} . (1-\gamma)^{\frac{1}{1-m}}$$

und:

$$dv = k^{\frac{1}{m-1}} \left[\frac{\gamma^{\frac{m}{m-1}}}{m-1} \cdot (1-\gamma)^{\frac{m}{1-m}} + \frac{m}{m-1} \cdot \gamma^{\frac{1}{m-1}} \cdot (1-\gamma)^{\frac{1}{1-m}} \right] d\gamma .$$

Demnach ist die während einer Konzentration der Lösung geleistete Arbeit:

$$= RT\int (1-\gamma+n\gamma)\frac{dv}{v},$$

$$= \frac{RT}{m-1}\int \left[(1-\gamma+n\gamma)\left(\frac{1}{1-\gamma}+\frac{m}{\gamma}\right)\right] d\gamma,$$

$$= RT\int \left[n-1+\frac{n}{(m-1)(1-\gamma)}+\frac{m}{(m-1)\gamma}\right] d\gamma .$$

Es seien γ_1 und γ_2 die Dissociationsgrade des Gelösten in den Lösungen, die im Gleichgewicht mit den Teilchen von den Radien r_1, bzw. r_2 stehen. Dann wird die bei einer osmotischen isothermen Überführung eines Mols des Gelösten aus der Lösung im Gleichgewicht mit dem Teilchen vom Radius r_2 in diejenige im Gleichgewicht mit dem Teilchen vom Radius r_1 geleistete Arbeit die folgende sein:

$$RT\int_{\gamma_2}^{\gamma_1} \left[n-1+\frac{n}{(m-1)(1-\gamma)}+\frac{m}{(m-1)\gamma}\right] d\gamma$$

$$= RT\left[(n-1)(\gamma_1-\gamma_2) - \frac{n}{m-1}\cdot \log_e \frac{1-\gamma_1}{1-\gamma_2} + \frac{m}{(m-1)}\cdot \log_e \frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right] .$$

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 335 (1908); **31**, 987 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 13 (1896).

Um unsern thermodynamischen Kreisprozess zu schliessen, müssen wir dw Gramm überführen. Die geleistete Arbeit wird erhalten durch Multiplikation des obigen Ausdrucks mit $\frac{dw}{M}$, wo M das Molekulargewicht des Gelösten in undissociiertem Zustand in dem Lösungsmittel bedeutet. Durch Gleichsetzen der beiden Arbeitsbeträge wie vorher erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned}\frac{2.\sigma}{\varrho}\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_1}\right)=\frac{RT}{M}\Big[(n-1)(\gamma_1-\gamma_2)-\frac{n}{m-1}\cdot\log_e\frac{1-\gamma_1}{1-\gamma_2}\\+\frac{m}{(m-1)}\cdot\log_e\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\Big].\end{aligned}\right\}\quad(2)$$

Wir gehen dazu über, diese Gleichung auf die Hulettschen experimentellen Daten anzuwenden. Er gibt die folgende Tabelle für die Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit λ mit η, der Anzahl Grammäquivalente Calciumsulfat ($^1/_2\,CaSO_4$) pro ccm Lösung; x ist Leitfähigkeit in $Ohm^{-1}.cm^{-1}$ und $x=\eta.\lambda$;

$$\gamma=\frac{\lambda}{\lambda_\infty}=\text{Dissociationsgrad}=\frac{\lambda}{126}.$$

Tabelle 2.

$\eta.10^8$	λ	x	γ	k ($m=1{\cdot}700$)
5	125			
50	126			
500	99·8		0·7920	2581
1000	89·65		0·7114	2644
2000	79·0		0·6269	2610
3000	72·5		0·5753	2589
3055	[72·2]	0·002206	0·5729	—
3640	[69·2]	0·002520	0·5492	—
4000	67·5		0·5357	2612

Die in eckige Klammern gesetzten λ-Werte wurden vom Autor erhalten durch Auftragen der Werte von $(\eta.10^8)^{1/3}$ gegen die entsprechenden Werte von λ, wie von Kohlrausch und Holborn[1]) angegeben und durch Ablesen der λ-Werte, die $\eta.10^8=3055$ und 3640 entsprechen aus der Kurve. Für die vier Werte $\lambda=89{\cdot}65$, 79·0, 72·5 und 67·5 nähert sich die Kurve einer geraden Linie, welche durch Extrapolation den Wert $\lambda_\infty=126$ liefert. Die unter k angegebenen Werte sind die für k in der Storchschen Formel berechneten, wenn $m=1{\cdot}700$ gesetzt wird. Die Verdünnungsformel ist:

$$\frac{1-\gamma}{v}=2607\left(\frac{\gamma}{v}\right)^{1\cdot700},$$

[1]) Leitvermögen der Elektrolyte 1898, S. 101.

wo v das Volumen in ccm bedeutet, in dem das Grammolekül $CaSO_4$ gelöst ist. Mit Hilfe der Tabellen 1 und 2 können wir Tabelle 3 aufstellen.

Tabelle 3 (Gips).

Radius des Teilchens cm	Leitfähigkeit $Ohm^{-1} . cm^{-1}$	Entsprechende Werte von γ
$r_1 = 0{\cdot}00010$	0·002206	$\gamma_1 = 0{\cdot}5729$
$r_2 = 0{\cdot}000015$	0·002520	$\gamma_2 = 0{\cdot}5492$

$n = 2,$
$m = 1{\cdot}700,$
$R = 8{\cdot}316 . 10^7$ Erg,
$T = 25 + 273 = 298^{\circ}$ absolut,
$\varrho = 2{\cdot}32$ (Gips).

M für $CaSO_4$, nicht für $CaSO_4 . H_2O$, wie Hulett und Freundlich es genommen haben, $= 136{\cdot}2$.

Durch Substitution dieser Werte in Formel (2) erhalten wir:

$$\sigma = 1{\cdot}048 . 10^3.$$

Demnach ist der Energiebetrag an einer Oberfläche, die Gips von seiner gesättigten Lösung trennt, bei 25° ungefähr 1050 Erg pro qcm.

Mit Hilfe der Tabellen der Beweglichkeiten zweiwertiger Ionen, wie sie Kohlrausch und Holborn geben[1]), und der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Baryumsulfatlösungen nach Kohlrausch und Rose[2]), können wir die folgende Tabelle zusammenstellen.

Tabelle 4.

$\eta . 10^7$	λ	λ'	$x . 10^6$	γ	k
0	149·1	149·1			
0·1880	—	[143·6]	2·70	0·9629	
0·3370	—	[142·4]	4·80	0·9550	
1·000	139·7	139·7			40·9
2·000	137·4	137·4			40·2
5·000	132·6	133·4			41·9

Die Werte von λ' wurden durch Rechnung aus der Gleichung $\lambda' = 149{\cdot}1 - 9{\cdot}4 (\eta . 10^7)^{0{\cdot}3167}$ erhalten.

Die Verdünnungsformel ist:

$$\frac{1-\gamma}{v} = 41{\cdot}0 \left(\frac{\gamma}{v}\right)^{1{\cdot}380}.$$

Es ist notwendig, darauf hinzuweisen, dass diese (auch von Hulett verwendete) Methode der Berechnung der Werte von η, die den gegebenen Werten von x entsprechen, unbefriedigend ist. Indessen ist es das ein-

[1]) Loc. cit. S. 200, Tabelle 8b.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 242 (1893).

zige verfügbare Verfahren. Das gleiche gilt von der Berechnung der Verdünnungsformel.

Mit Hilfe der Tabellen 1 und 4 gelangen wir zu Tabelle 5.

Tabelle 5 (Baryumsulfat).

Radius des Teilchens cm	Leitfähigkeit $Ohm^{-1}.cm^{-1}$	Entsprechende Werte von γ
$r_1 = 0{\cdot}00009$	$27{\cdot}0.10^{-7}$	$\gamma_1 = 0{\cdot}9629$
$r_2 = 0{\cdot}000005$	$48{\cdot}0.10^{-7}$	$\gamma_2 = 0{\cdot}9550$

$n = 2$, $m = 1{\cdot}380$,
R (in Erg) $= 8{\cdot}316.10^7$,
$T = 298$,
ϱ (für gefälltes Baryumsulfat bei 18°) $= 4{\cdot}499$,
$M = 233{\cdot}5$.

Die Dichtewerte, sowohl von Gips wie von Baryumsulfat, sind dem Abeggschen Handbuch der anorganischen Chemie entnommen.

Substituieren wir diese Werte in Formel (2), so erhalten wir:

$$\sigma = 1{\cdot}332.10^3,$$

d. h. die Energie an der Oberfläche, die Baryumsulfat von seiner gesättigten wässerigen Lösung trennt, beträgt bei 25° 1332 Erg pro qcm. Motylewski[1]) hat gefunden, dass die Oberflächenenergien mehrerer geschmolzener Salze von Calcium, Strontium und Baryum (er stellte keine Versuche mit Sulfaten an) bei ihren Schmelzpunkten ungefähr 200 Erg cm^{-2} betragen. Es ist interessant, dies mit den Werten zu vergleichen, die in der vorliegenden Mitteilung für die festen Sulfate erhalten worden sind.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Mitteilung ist gezeigt worden, wie der Energiebetrag, welcher seinen Sitz an der Trennungsfläche zwischen einem festen Stoff und seiner gesättigten Lösung hat, aus der Änderung der Löslichkeit mit der Grösse der mit den gesättigten Lösungen im Gleichgewicht stehenden Teilchen des festen Stoffs ermittelt werden kann. Es ist gezeigt worden, dass die von frühern Forschern angegebenen Resultate unrichtig berechnet worden sind. Die mit den einzigen existierenden experimentellen Daten im Einklang stehenden Beträge der Oberflächenenergie von Gips und Baryumsulfat in Berührung mit den gesättigten Lösungen sind ungefähr 1050, bzw. 1300 Erg cm^{-2}.

Zum Schluss möchte der Autor seine Verpflichtung gegenüber der gütigen Kritik von Dr. A. Lapworth in Manchester ausdrücken.

Das Schlunckschen Laboratorium der Universität Manchester.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 38, 410 (1903).

Über die Veränderungen des galvanischen Widerstandes, welche man beim Ziehen und Tordieren von Drähten und beim Erwärmen gezogener und tordierter Drähte beobachtet; untersucht an Drähten aus Gold, Silber, Kupfer, Nickel und Eisen.

Von

Fritz Credner.

(Mit 19 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 12. 12.)

Es liegt eine grosse Reihe von Messungen[1]) über die Veränderungen des galvanischen Widerstandes beim Erwärmen von Drähten aus: Gold, Silber, Kupfer, Platin, Eisen, Aluminium, Zink, Zinn, Wismut, Blei und einigen Legierungen vor. Macht man die Einschränkung, dass der verwendete Draht gespritzt oder gezogen sein muss, und dass die Temperatur der Erwärmung ca. 500° nicht überschreiten darf, so lässt sich auf Grund dieser Messungen die allgemeine Regel aussprechen: Der kalt gemessene Widerstand eines gezogenen Drahtes nimmt nach einer Erwärmung auf ca. 500° immer ab. Aus den Untersuchungen über die Veränderungen des spezifischen Widerstandes von Drähten beim Dehnen, Tordieren oder Drahtziehen[2]) lässt sich die zweite allgemeine Regel aufstellen, dass der Widerstand eines Drahtes eine bleibende Zunahme er-

---

[1]) E. Becquerel, Ann. Chim. Phys. **17**, 253 (1846); A. Mousson, Neue Schweizer Zeitschr. **14**, 1 (1855); J. Müller, Pogg. Ann. **103**, 176 (1858); W. Siemens, Pogg. Ann. **110**, 18 (1860); Matthiessen u. von Bose, Pogg. Ann. **115**, 363 (1862); O. Chwolson, Carls Repertorium **18**, 233 (1882); J. Bergmann, Wied. Ann. **36**, 783 (1889); P. Cohn, Wied. Ann. **41**, 71 (1890); M. Askoli, Rend. della R. Acc. dei Lincei **6**, 502 (1890); M. Weber, Dissertation, Berlin (1891); G. W. A. Kahlbaum, Zeitsch. f. anorg. Chemie **46**, 217 (1905); H. Gewecke, Dissertation, Darmstadt (1909).

[2]) H. Tomlinson, Roc. Roy. Soc. London **25**, 451 (1876); **26**, 401 (1877); **32**, 41 (1881); **34**, 386 (1884); **39**, 503 (1886); M. Cantone, Rend. d. Acc. Lincei **6**, I. Serie, 175 (1897); C. de Scilly, Math. Naturwiss. Ber. Ungarn **16**, 298 (1898); N. F. Smith, Phys. Reviews **28**, 429 (1909); Mac Gregor, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1875/76, 79; L. Addiks, Am. Inst. of electr. Eng. New York, 20. Nov. 1903; R. Wegener, Dissertation, Zürich (1905); H. Gewecke, Dissertation, Darmstadt (1909).

fährt, wenn bei der Beanspruchung bleibende Änderungen in den Dimensionen des Drahtes auftreten. Nur M. F. Osmond[1]) konnte beim Drahtziehen stark ausgeglühter Stahldrähte, und A. Donaldson und R. Wilson[2]) beim Strecken von sehr weichen Silberdrähten über ihre untere Elastizitätsgrenze hinaus keine Veränderungen des spezifischen Widerstandes feststellen. In beiden Fällen war aber wohl die Genauigkeit der Messungen im Verhältnis zu den geringen Beanspruchungen der Metalle zu gering, um die auftretenden Änderungen zu messen, so dass die obige Regel allgemeine Gültigkeit beanspruchen darf. Versucht man, diese Regel auf die Widerstandsänderungen zu übertragen, welche man beim Strecken von Metallblechen und -platten beobachtet, so findet man sie nur zum Teil bestätigt. W. Werner[3]) untersuchte die Widerstandsänderungen beim Strecken von Platten senkrecht und parallel zur Richtung der Streckung. Er fand bei ausgeglühten Nickelblechen und bei gegossenen Platten von Zinn und Kadmium in beiden Richtungen nach der Dehnung eine Zunahme des Widerstandes. Bei ausgeglühten Kupferblechen dagegen konnte in beiden Richtungen nach dem Strecken eine Abnahme des Widerstandes festgestellt werden. Ebenso hatte der Widerstand von gegossenen Zinkplatten und gegossenen Platten aus einer Zinkkadmiumlegierung nach der Dehnung in beiden Richtungen abgenommen. Während man bei den gegossenen Platten annehmen darf, dass die Verminderung des Widerstandes durch Zusammendrücken der unvermeidlichen, beim Gusse entstandenen Vakuolen, beim Strecken zustande kommt, steht die Abnahme des Widerstandes beim Strecken von Kupferblechen in ungeklärtem Gegensatz zu den Beobachtungen an Drähten und zu den Untersuchungen von J. Bergmann[4]) über die Widerstandsänderungen beim Erhitzen gewalzter Kupferplatten.

Die erste Deutung der Widerstandsänderungen, welche man bei der mechanischen Beanspruchung und bei der Erwärmung von Drähten beobachtet hatte, scheint von S. Kalischer[5]) herzurühren und beruht auf der Annahme zweier Modifikationen des Metalles: einer amorphen und einer kristallinischen, wobei der amorphen Phase der grössere spezifische Widerstand zugeschrieben wurde. Durch starke Deformation soll das Metall bis zu einem gewissen Grade in den amorphen Zustand übergeführt werden, und bei höhern Temperaturen soll eine Rückbil-

---

[1]) Lum. elektr. **46**, 96 (1902).

[2]) Proc. Roy. Soc. Edinb. **27**, 16 (1907).

[3]) W. Werner, Dissertation, Freiburg (Schweiz) (1910).

[4]) Wied. Ann. **36**, 783 (1889).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2747 (1881); **15**, 702 (1882).

dung der kristallinischen Phase eintreten. Scheinbar wurden diese Vorstellungen durch mikroskopische Befunde an geätzten Metallschliffen unterstützt. Kalischer glaubte, bei gewalzten Zink-, Zinn- und Kadmiumblechen, die er im gewalzten Zustande für amorph hielt, nach Erwärmung auf ca. 300° einen Kristallisationsvorgang beobachtet zu haben. Auch gezogene Drähte aus Gold, Platin und Silber sollen nach seinen Beobachtungen zunächst amorph sein und erst nach einer Erhitzung auf Rotglut kristallinisch werden. In neuerer Zeit ist die gleiche Theorie von G. T. Beilby[1]), J. A. Ewing[2]) und W. Cambell[3]) zur Deutung der Änderungen der elastischen Eigenschaften der Metalle herangezogen worden. Gleiche Anschauungen benutzte auch H. Gewecke[4]) zur Deutung der Veränderungen des spezifischen Widerstandes, welche er beim Ziehen und Erwärmen von Kupferdrähten beobachtete.

Die Erfahrung lehrt nun, dass ein Kristall — sei er metallisch oder nicht metallisch — bei einer Deformation überhaupt nicht amorph wird, weil er durch Translationen oder einfache Schiebungen auf Gleitflächen sich vor der Verwirrung seines Raumgitters schützt. Ausserdem sind vom thermodynamischen Standpunkte Bedenken gegen die Annahme einer neuen Phase bei der Deformation von Metallen geltend zu machen, da in den Zustandsdiagrammen der Metalle keine Umwandlungskurven vorkommen, bei deren Überschreitung sich neue Phasen — amorph oder kristallinisch — bilden könnten. Auch ist zu berücksichtigen, dass sich die Farbe und die skelerometrisch gemessene Härte der Metalle bei ihrer dauernden Deformation nicht ändern. Aus diesen Gründen hat G. Tammann[5]) die Bildung neuer Phasen zur Erklärung der Änderungen der Eigenschaften, welche die Metalle bei ihrer Bearbeitung erleiden, verworfen.

Die Änderung des Leitvermögens nach einer dauernden Deformation des Metalles kann nach G. Tammann[6]) auf drei Ursachen zurückgeführt werden:

1. Rissbildung, d. h. als solche werden Lockerungen zwischen den einzelnen Kristallkörnen des Metalles bezeichnet werden.

2. Orientierung der im geglühten Metalle regellos liegenden Kristallite durch Schiebung von durch Gleitflächen entstandenen Lamellen in der Richtung der Überanstrengung des Metalles.

[1]) Proc. Roy. Soc. London **76A, 462** (1905).
[2]) Phil. Mag. **12, 254** (1906).
[3]) Zeitschr. f. Metallurgie **1907, 801**.
[4]) Dissertation, Darmstadt (1909).
[5]) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Math.-phys. Klasse (1911).
[6]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14, 584** (1912).

Durch diese Orientierung würde, wenn das Leitvermögen senkrecht zur Lamelle einen kleinern Wert hat als in der Richtung der Lamelle, eine Vergrösserung des Widerstands durch Drahtziehen hervorgerufen werden. Diese Ursache der Leitfähigkeitsverschlechterung kann nur beim Ziehen ausgeglühter Drähte in Wirkung treten, da eine andere dauernde Deformation wie Biegung oder Torsion eine solche Orientierung nicht bedingt. Die Wirkung der Bildung orientierter Lamellen auf den Widerstand beim Drahtziehen werden wir als den „Orientierungseffekt" bezeichnen.

3. Es kann durch die Lockerung des Metalles auf den Gleitflächen der elektrische Widerstand vergrössert werden. Doch lehren meine Versuche über den Temperaturkoeffizienten „harter" und „weicher" Drähte und über die Widerstandsänderungen an elektrolytischem Kupfer, dass die Lockerung des Metalles auf Gleitflächen ohne merklichen Einfluss auf den elektrischen Widerstand desselben ist.

Bei verschiedenen Arten der Beanspruchung eines Drahtes können verschiedene Ursachen der Leitfähigkeitsverschlechterung in Wirkung treten. So wird beim Ziehen eines Metallzylinders durch eine Öffnung, oder beim Pressen eines Metalls aus einer Öffnung, also durch eine Beanspruchung, welche ein Fliessen während der Streckung des Drahtes hervorruft, die Kristallite in Lamellen geteilt, und diese parallel der Drahtachse gerichtet. Wir hätten es also bei dieser Art der Deformation mit der Wirkung der Kristallorientierung und der Gleitflächenbildung auf den Widerstand zu tun. Tordieren wir dagegen einen Draht oder biegen ihn stark, indem wir ihn z. B. über eine scharfe Kante ziehen, wodurch im ganzen Draht eine Reihe von regelmässigen Knicken entsteht, so wird durch diese Beanspruchung offenbar die Orientierung der Kristallite nicht verändert. Wohl aber können hierbei Lücken (Rissbildung) zwischen den einzelnen Kristalliten des Drahtes auftreten.

Es ist von vornherein sehr wahrscheinlich, dass bei der Erwärmung eines in diesen beiden verschiedenen Weisen behandelten Drahtes die Wirkung der Behandlung in sehr verschiedener Weise abklingen wird. Durch die im folgenden beschriebenen Versuche soll über die Zulässigkeit der dargelegten Gesichtspunkte entschieden werden.

Über den Einfluss mehrfachen Ziehens auf den spezifischen Widerstand von Drähten.

Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Abnahme des Querschnitts beim Drahtziehen ist untersucht worden von H. Gewecke[1])

[1]) Dissertation, Darmstadt (1909).

proz. Widerstandszunahme

und L. Addicks[1]) an Kupfer und von R. Wegener[2]) an Platiniridium. Die Resultate von H. Gewecke und L. Addicks werden durch Fig. 1 veranschaulicht.

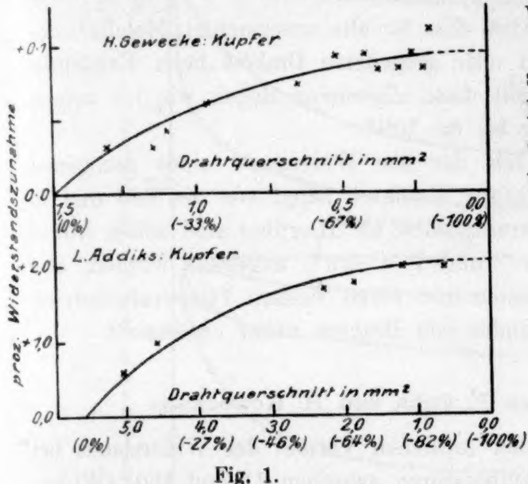


Fig. 1.

Der Verlauf des Widerstands in seiner Abhängigkeit vom Querschnitt wird durch eine mässig gekrümmte Kurve dargestellt, die sich

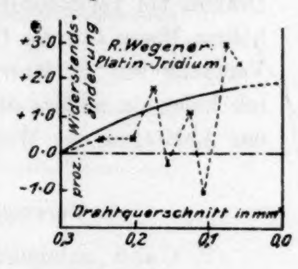


Fig. 2.

asymptotisch einem maximalen Grenzwerte nähert. Nach R. Wegener zeigen auch Platiniridiumdrähte das Bestreben, mit der Abnahme des Querschnitts beim Drahtziehen ihren spezifischen Widerstand zu vergrössern. Diese Zunahme erfolgt aber, wie Fig. 2 zeigt, recht unregelmässig, vielleicht deshalb, weil R. Wegener das Ziehen nicht selbst an einem und demselben Draht vornahm, sondern eine Reihe von Drähten — aus einem und demselben Stück auf verschiedene Durchmesser gezogen — untersuchte.

Beim Drahtziehen ändert sich die Struktur des Metallzylinders in folgender Weise: Ursprünglich besteht derselbe aus unregelmässig aneinander gelagerten Kristalliten, in denen sich beim Ziehen Gleitflächen bilden, auf denen die so entstandenen Lamellen sich in der Ziehrichtung verschieben. Dabei richten sich diese Lamellen in der Weise, dass der elektrische Widerstand senkrecht zur Lamelle den kleinsten Wert hat. Hiernach ist zu erwarten, dass zu Beginn des Ziehens die Widerstandserhöhung für gleiche Abnahme des Drahtdurchmessers grösser sein wird als in spätern Stadien, und dass wahrscheinlich bei sehr dünnen Drähten, in denen alle Lamellen schon orientiert sind, eine Widerstandsänderung überhaupt nicht eintritt.

---

[1]) Am Inst. of electr. Eng. New York 20. Nov. (1903).

[2]) Dissertation, Zürich (1905).

Die Abhängigkeit der Widerstandsänderung eines gezogenen Drahtes von der Dauer und der Temperatur der Erwärmung.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass für alle untersuchten Metalle[1]) der Widerstand eines gezogenen oder gespritzten Drahtes beim Erwärmen desselben abnimmt. Doch gilt diese allgemeine Regel, wie ich zeigen konnte, nur für Erwärmung bis ca. 500°.

Die Geschwindigkeit, mit der der Widerstand eines gezogenen Drahtes bei Temperatursteigerung abnimmt, hängt von der Zeit und in hohem Masse von der Temperatur selbst ab. Hierüber sind schon früher Versuche von H. Gewecke[2]) und P. Cohn[3]) angestellt worden, und ich habe für andere Materialien und einen weitern Temperaturbereich das Abklingen des Widerstandes von Drähten näher untersucht.

A. Versuche von P. Cohn und H. Gewecke.

P. Cohn untersuchte den zeitlichen Verlauf des Widerstands bei verschiedenen konstanten Temperaturen zwischen 15 und 180° (Widerstandsisothermen) an gezogenen Drähten von Silber und Platin[4]). Seine Resultate sind in Fig. 3 dargestellt. Die in der Figur als Ordinaten aufgetragenen prozentualen Widerstandsänderungen beziehen sich auf den Widerstand des noch nicht erwärmten Drahtes.

Hiernach erfolgt die Widerstandsabnahme um so schneller und ist um so grösser, je höher die Temperatur der Widerstandsisotherme ist. Die Geschwindigkeit der Widerstandsabnahme nimmt immer mit der Zeit schnell ab, so dass sich die Widerstandsisotherme bald einem Grenzwerte nähert, und zwar scheint dieser Grenzwert um so schneller erreicht zu werden, je höher die Temperatur der Isotherme ist.

H. Gewecke hat die Gesamtheit seiner Resultate in dem folgenden Modell (Fig. 4) zur Anschauung gebracht.

Die Widerstandsisothermen verlaufen so wie bei Silber und Platin (siehe Fig. 3). Die Kurven gleicher Erwärmungsdauer weisen alle ein Minimum auf, welches sie zwischen 200 und 500°, und zwar um so eher erreichen, je länger die Dauer der Erwärmung war. Die Punkte kleinsten Widerstands sind durch die Linie *A—B* verbunden. Jenseits

---

[1]) Nur bei Blei konnte man nach dem Erwärmen eines gepressten Drahts keine Veränderung des Widerstands feststellen.

[2]) Loc. cit.

[3]) Wied. Ann. **41,** 71 (1890).

[4]) P. Cohn gab an, dass man auch für Golddrähte ganz ähnliche Isothermen erhält.

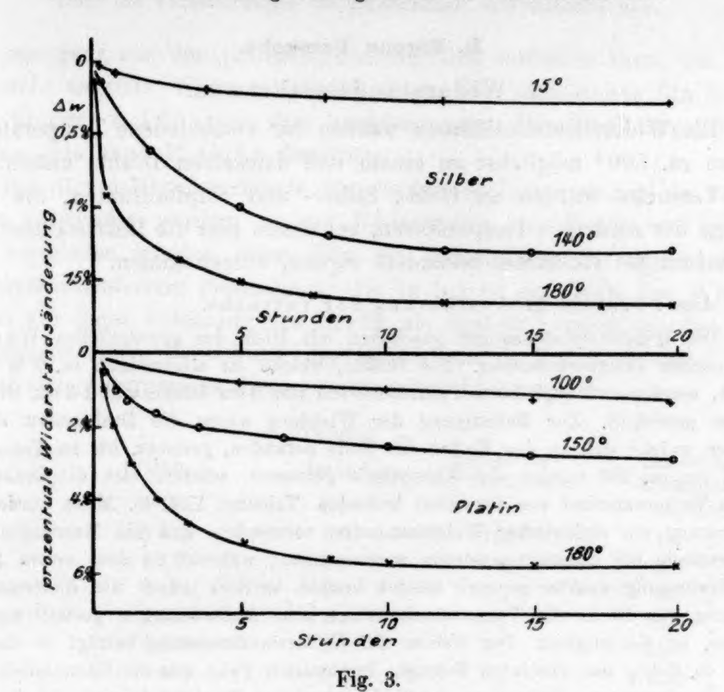


Fig. 3.

dieser Linie erfolgt ein Ansteigen des Widerstands. Diese Beobachtung konnte ich später ganz allgemein bestätigen.

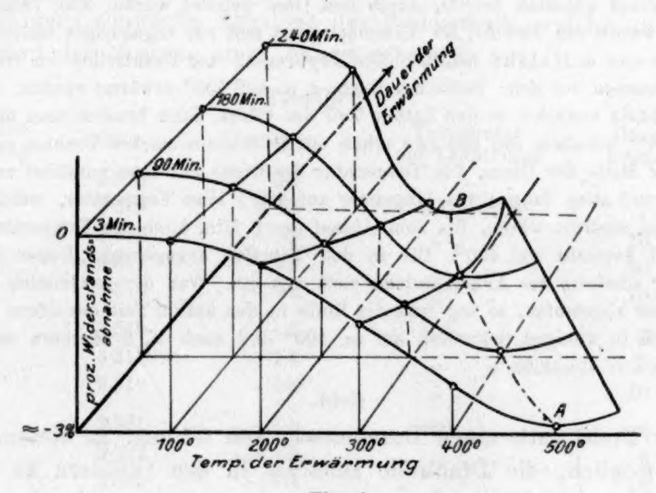


Fig. 4.

B. Eigene Versuche.

1. Widerstandsisothermen.

Die Widerstandsisothermen wurden für verschiedene Temperaturen bis zu ca. 500° möglichst an einem und demselben Drahte untersucht. Die Versuche wurden an Gold-, Silber- und Kupferdrähten, die sich infolge der niedrigen Temperaturen, bei denen hier die Rekristallisationserscheinungen einsetzen, besonders eignen, vorgenommen.

Anm.: Praktische Ausführung der Versuche.

Die Widerstandsmessungen geschahen mit Hilfe der gewöhnlichen Wheatstoneschen Brückenschaltung. Die Drähte, welche im allgemeinen ca. 2 m lang waren, wurden auf unglasierte Porzellanrollen von 8 cm Läuge und 1·5 cm Durchmesser gewickelt. Zur Befestigung der Wicklung waren die Drahtenden durch Löcher, welche sich an den Enden der Rolle befanden, gesteckt. Bis zu Temperaturen von ca. 250 wurden die Widerstände gemessen, während sich die Drähte in einem Temperaturbad von Paraffinöl befanden (Tabellen 1, 3, 5). Meist wurde zur Erwärmung ein elektrischer Widerstandsofen verwendet, und die Messungen der Widerstände bei Zimmertemperatur vorgenommen; während in dem ersten Falle die Erwärmung exakter geregelt werden konnte, verliert jedoch die Widerstandsmessung, für die an die Temperaturkonstanz hohe Anforderungen gestellt werden müssen, an Genauigkeit. Der Fehler der Widerstandsmessung beträgt in diesem Falle ca. 0·3% des absoluten Betrags. Im zweiten Falle war die Genauigkeit der Widerstandsmessung besser: ca. 0·1% des absoluten Betrags; dagegen ist die Erwärmung im elektrischen Ofen nicht so gut geregelt, da die Anheizperioden grösser sind als bei Temperaturbädern. Ausser bei Gold geschahen die Erwärmungen im Ofen immer in einer Atmosphäre von Stickstoff, welcher mit den üblichen Mitteln von Sauerstoff gänzlich befreit, durch den Ofen geleitet wurde. Zur Temperaturmessung wurde ein *Pt—Pt, Rh* Thermoelement und ein zugehöriges Galvanometer von Siemens & Halske benutzt. Die Erwärmung der Drahtrollen im Ofen ging folgendermassen vor sich: Sollte der Draht z. B. auf 400° erwärmt werden, so schob man die Rolle zunächst in den kalten Teil des Ofens, dann brachte man den Ofen auf ca. 500°, schaltete ihn aus und schob mit Hilfe eines starken Drahtes die Rolle bis in die Mitte des Ofens. Die Temperatur des Ofens fiel dann zunächst rasch auf ca. 300° und stieg dann etwas langsamer auf 400°, eine Temperatur, welche nach ca. 1·5 Min. erreicht wurde. Bis zum Ablauf der 3 Min. blieb die Temperatur dann annähernd konstant auf 400°. Die in den Tabellen angegebene „Dauer der Erwärmung“ schliesst die Anheizperiode stets mit ein. War die gewünschte Erwärmungsdauer abgelaufen, so zog man die Rolle in den kalten Teil des Ofens zurück, wo sie sich in wenigen Sekunden auf ca. 100° und nach ca. 3 Minuten auf Zimmertemperatur abkühlte.

Gold.

Der Draht hatte einen Durchmesser von 0·1 mm. In diesem Falle war es möglich, die Drahtrolle zunächst in den Ölbädern zu untersuchen und die gleiche Rolle nachher ohne weiteres in dem elektrischen Ofen zu erwärmen, da das abbrennende Paraffinöl, welches

man nie ganz aus den porösen Porzellanrollen entfernen kann, das Metall nicht angreift. Nicht so günstig liegen die Verhältnisse für Silber und Kupfer, welche von dem verbrennenden Paraffinöl angegriffen werden, wie auch P. Cohn feststellte.

Bei diesen Metallen musste für die höhern Temperaturen ein neuer Draht verwendet werden, da ein Neuaufrollen des Drahts auf jeden Fall vermieden werden muss. Für die Berechnung der prozentualen Widerstandsänderung (bezeichnet: Δw in %) ist der Wert des Widerstands vor jeder Erhitzung des Drahts als Einheit gewählt worden. In der gemeinsamen Darstellung der Isothermen in Fig. 5, 6 und 7 addieren sich naturgemäss diese prozentualen Änderungen.

Tabelle 1.

Temperatur der Messung	Ohm	Δw in %	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung
22·9°	3·416	0·0	—	0·0 Min.
„	3·415	0·0	148°	1·5 „
„	3·415	0·0	„	3·0 „
„	3·414	0·0	„	6·0 „
„	3·413	— 0·1	„	10·0 „
„	3·413	— 0·1	„	15·0 „
„	3·408	— 0·2	„	22·0 „
„	3·408	— 0·2	„	47·0 „
„	3·403	— 0·4	„	2 St. 2 Min.
„	3·401	— 0·4	„	3 „ 2 „
„	3·401	— 0·4	„	5 „ 4 „

Eine ganz schwache Abnahme des Widerstands, welche unter die Genauigkeit der Messung sinkt, dauert scheinbar fort.

Tabelle 2.

Temperatur der Messung	Ohm	Δw in %	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung
22·8°	3·373	0·0	—	—
„	3·319	— 1·6	270° (Ofen)	4 Min.
„	3·310	— 1·9	„ „	10 „
„	3·311	— 1·8	„ „	20 „
„	3·313	— 1·8	„ „	30 „
„	3·315	— 1·7	400 „	3 „
„	3·317	— 1·7	„ „	7 „
„	3·319	— 1·6	„ „	10 „
„	3·321	— 1·5	460 „	6 „
„	3·322	— 1·5	„ „	9 „
„	3·325	— 1·4	„ „	12 „
„	3·389	+ 0·5	530 „	3 „
„	3·427	+ 1·5	„ „	6 „

Die in den folgenden Figuren (Fig. 5—7) dargestellten Änderungen des Widerstands bei verschiedenen Temperaturen sind teils bei der Temperatur der Isotherme selbst bestimmt, teils sind die Widerstände bei Zimmertemperatur nach der Erwärmung gemessen worden. Da der Einfluss der Temperatur auf die Widerstandsänderung während der Anwärmungs-, resp. Abkühlungsperiode unter die Versuchsfehler fällt, so kann man alle diese Kurven als Widerstandsisothermen bezeichnen. Die Tabellen 1 und 2 werden durch Fig. 5 veranschaulicht.

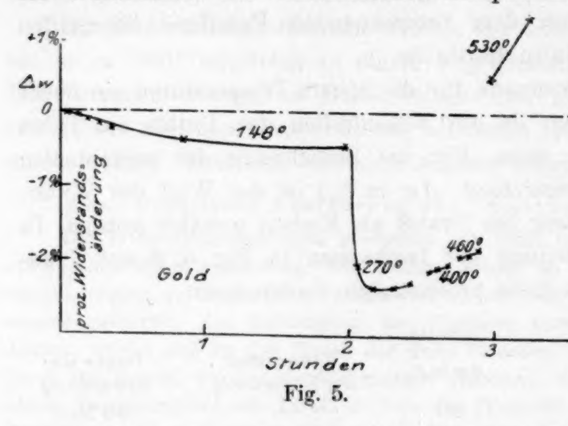


Fig. 5.

Silber.

Tabelle 3.

Der Draht hat einen Durchmesser von 0·1 mm.

Temperatur	Ohm	Δw in %	Dauer der Erwärmung
110·5	1·841	0·0	2 Min.
„	1·838	— 0·2	6 „
„	1·834	— 0·5	9 „
„	1·831	— 0·5	11 „
„	1·828	— 0·7	16 „
„	1·819	— 1·1	27 „
„	1·816	— 1·4	39 „
„	1·810	— 1·7	58 „
„	1·807	— 1·8	1 St. 10 Min.
„	1·807	— 1·8	1 „ 20 „
„	1·807	— 1·8	1 „ 33 „
„ (Ölbad)	1·807	— 1·8	1 „ 8 „
179	2·402	— 0·0	2 Min.
„	2·397	— 0·2	3 „
„	2·396	— 0·2	11 „
„	2·396	— 0·2	14 „
„ (Ölbad)	2·396	— 0·2	30 „
230	5·757	0·0	2 „
„	5·757	0·0	4 „
„	5·734	— 0·4	20 „
„	5·736	— 0·4	27 „

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Temperatur	Ohm	Δw in %	Dauer der Erwärmung
230°	5·713	— 0·8	37 Min.
„	5·715	— 0·8	47 „
„	5·715	— 0·8	50 „
„	5·717	— 0·8	1 St. 3 Min.
„ (Ölbad)	5·717	— 0·8	1 „ 30 „

Tabelle 4.

Neuer Draht, 0·1 mm Durchmesser.

Temperatur der Messung	Ohm	Δw in %	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung
20·8°	4·400	0·0	—	—
„	4·187	— 5·0	480° (Ofen)	3 Min.
„	4·189	— 4·8	„ „	6 „
„	4·193	— 4·8	„ „	9 „
„	4·193	— 4·8	„ „	12 „
„	4·194	— 4·7	„ „	15 „

In Fig. 6 ist eine graphische Darstellung der Tabellen 3 und 4 gegeben worden.

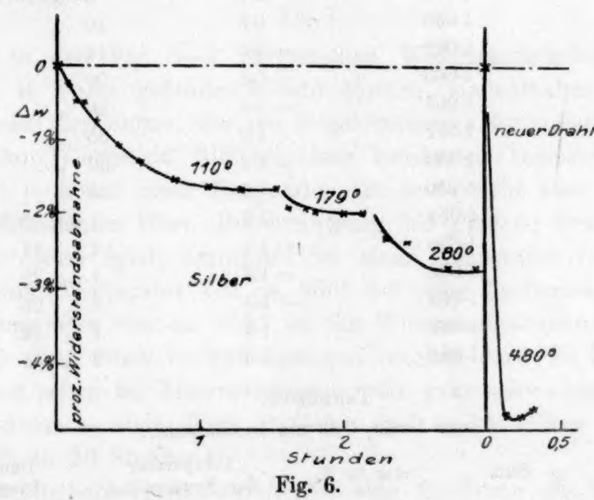


Fig. 6.

Kupfer.

Tabelle 5.

Durchmesser des Drahtes = 0·23 mm.

Temperatur der Messung	Ohm	Δw in %	Dauer der Erwärmung
151°	0·868	0·0	1 Min.
„	0·866	— 0·2	3 „
„	0·867	— 0·1	6 „

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Temperatur der Messung	Ohm	Δw in %	Dauer der Erwärmung
151°	0·865	— 0·2	8 Min.
„	0·864	— 0·5	11 „
„	0·861	— 0·8	17 „
„	0·861	— 0·8	25 „
„	0·859	— 1·0	34 „
„	0·860	— 0·9	37 „
„	0·860	— 0·9	1 St. 19 Min.
„	0·860	— 0·9	1 „ 35 „
201°	0·971	0·0	3 Min.
„	0·971	0·0	5 „
„	0·970	— 0·1	10 „
„	0·968	— 0·3	25 „
„	0·968	— 0·2	35 „
„	0·969	— 0·2	44 „
„	0·969	— 0·2	1 St. 1 Min.
„	0·970	— 0·2	1 „ 10 „
233°	1·068	0·0	3 Min.
„	1·067	— 0·1	6 „
„	1·063	— 0·5	10 „
„	1·062	— 0·6	14 „
„	1·060	— 0·8	20 „
„	1·057	— 1·0	26 „
„	1·057	— 1·0	35 „
„	1·055	— 1·2	50 „
„	1·056	— 1·1	55 „
„	1·054	— 1·3	1 St. 5 Min.
„	1·056	— 1·1	1 „ 17 „
„	1·054	— 1·3	1 „ 22 „
„	1·054	— 1·3	1 „ 26 „
„	1·054	— 1·3	1 „ 34 „
„	1·054	— 1·3	1 „ 54 „

Tabelle 6.

Neuer Draht, 0·23 mm Durchmesser.

Temperatur der Messung	Ohm	Δw in %	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung
22·0°	0·589	0·0	—	—
„	0·581	— 1·4	375° (Ofen)	3 Min.
„	0·582	— 1·2	„	9 „
„	0·582	— 1·2	„	12 „
22·0°	0·583	— 1·0	490° (Ofen)	3 „
„	0·584	— 0·9	„	6 „
„	0·585	— 0·7	„	10 „
22·0°	0·587	— 0·3	580° (Ofen)	3 „
„	0·588	— 0·2	„	6 „

Die Resultate der Tabellen 5 und 6 werden durch Fig. 7 veranschaulicht.

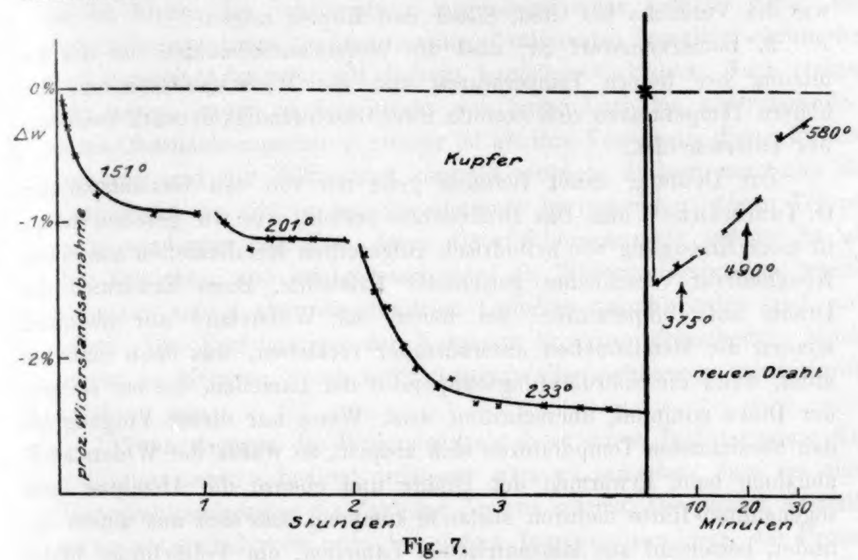


Fig. 7.

Die in den Fig. 5—7 dargestellten Widerstandsisothermen sind den von P. Cohn gefundenen sehr ähnlich, sie enthalten aber eine Reihe neuer Ergebnisse, die wir folgendermassen formulieren können:

1. Der Widerstand fällt bei einer konstanten Temperatur um so schneller, je höher diese Temperatur ist; er erreicht aber bald einen ziemlich konstanten Wert. Bei Benutzung des gleichen Drahts wiederholt sich dieses Spiel, beginnend bei einer Temperatur von ca. 100° bis zu einer Temperatur von ca. 300° bei jeder Isotherme. (Erst bei einer Temperatur von ca. 100° ist die Widerstandsabnahme so gross, dass man über ihren Verlauf Aussagen machen darf. Es findet allerdings auch schon bei Zimmertemperatur ein ganz schwaches Abklingen des Widerstandes statt. Nach P. Cohn sind es bei Silber und Platin ca. 0·05 % in 20 Stunden.)

2. Bei höhern Temperaturen tritt eine Erhöhung des Widerstands ein. Diese Temperatur, bei der die Erhöhung eintritt, lässt sich bei Gold ziemlich genau zu ca. 270° angeben, bei Silber liegt sie etwas höher und bei Kupfer, wahrscheinlich bei ca. 400°.

3. Durch sukzessive Steigerung der Temperatur muss man einen Minimalwert des Widerstands erreichen können, der dann bei weiterer Steigerung der Temperatur erheblich zunimmt.

4. Erhitzt man einen Draht schnell auf eine Temperatur, welche

oberhalb der seines minimalen Widerstands liegt, so tritt zuerst eine schnellere Widerstandsabnahme und darauf eine langsame Zunahme ein, wie die Versuche bei Gold, Silber und Kupfer zeigen.

5. Bemerkenswert ist, dass die Widerstandsabnahme bei der Erhitzung bei tiefern Temperaturen und die Widerstandszunahme bei höhern Temperaturen sich betreffs ihrer Geschwindigkeit stark voneinander unterscheiden.

Zur Deutung dieser Befunde gehe ich von den Gesichtspunkten G. Tammanns[1]) aus. Das Drahtziehen besteht, wie wir gesehen haben, in einer Erzeugung von zylindrisch aufgerollten Metallamellen aus einem Konglomerat verschieden gerichteter Kristallite. Beim Erwärmen des Drahts auf Temperaturen, bei denen der Widerstand nur abnimmt, können die Metallamellen untereinander verkleben, was dann eintreten muss, wenn die Schrumpfungstemperatur der Lamellen, die mit steigender Dicke zunimmt, überschritten wird. Wenn nur dieser Vorgang bei den bezeichneten Temperaturen sich abspielt, so würde die Widerstandsabnahme beim Erwärmen der Drähte und ebenso die Abnahme ihrer sogenannten Härte dadurch zustande kommen, dass sich aus einem Zylinder, bestehend aus konzentrischen Lamellen, ein Vollzylinder bildet. Die Widerstandsabnahme würde dann durch ein Schwinden des Widerstands längs den Gleitflächen der Lamellen bedingt sein und die Abnahme der sogenannten Härte durch Verwandlung eines aus zusammengerollten Lamellen bestehenden Zylinders in einen Vollzylinder.

Wenn dagegen in den Lamellen Kristallisationszentren sich bilden, und die Lamellen beim Erwärmen in viele sehr kleine unregelmässig gelagerte Kristallite zerfallen, so würde die Widerstandsänderung einzig und allein auf eine Umorientierung der kristallinischen Drahtelemente zurückzuführen sein, und die Abnahme der sogenannten Härte würde ebenfalls durch diese Umorientierung verständlich werden. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten wäre nur durch mikroskopische Beobachtungen zu erbringen. Mikroskopisch aber die Abwesenheit von Kristallisationszentren, um die sich sehr kleine Kristallite neu gebildet haben, in der Fluidalstruktur der Drähte nachzuweisen, dürfte sehr schwierig sein. Daher ist es durch unmittelbare Beobachtung nicht möglich, zu entscheiden, welche der beiden Strukturänderungen: Verklebung der Lamellen oder Bildung neuer Kristallisationszentren bei nicht zu hohen Temperaturen, die Widerstandsabnahme und das Schwinden der sogenannten Härte verursachen.

Die Art und Weise der Widerstandsabnahme bei sukzessiver Er-

[1]) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Klasse, 2. März 1912.

wärmung ist nur vom ersten Gesichtspunkte aus — der Verklebung der Lamellen — verständlich. Wenn Gleitflächen untereinander verkleben, so ist hierzu die Schrumpfung mindestens einer Lamelle nötig. Bei tiefern Temperaturen könnten nur die allerdünnsten Lamellen schrumpfen und untereinander oder mit dickern Lamellen verkleben. Nach einiger Zeit müsste, wenn in dem Draht sich keine Lamellen mehr befinden, deren Oberflächenspannung grösser ist als ihre Festigkeit, dieser Prozess aufhören und der Widerstand konstant werden. Steigert man nun die Temperatur, so gibt es bei der nunmehr herrschenden höhern Temperatur wiederum Lamellen, deren Oberflächenspannung grösser ist als ihre Festigkeit, und infolgedessen wird die Widerstandsabnahme wieder einsetzen, sobald aber die dünnsten Lamellen verschwunden sind, aufhören. Die Verfolgungen des Vorgangs in seine Einzelheiten hinein dürfte an Metallen durch mikroskopische Beobachtungen kaum durchzuführen sein.

Wenn dagegen die Widerstandsabnahme durch Bildung neuer Kristallisationszentren bedingt wird, so wäre zu erwarten, dass bei einer Temperatursteigerung die Zahl der Zentren wächst. Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit wäre bei tiefern Temperaturen klein, der Prozess selbst müsste aber, da die Zahl der Kristallisationszentren mit der Zeit immer wächst, bei konstanter Temperatur mit beschleunigter Geschwindigkeit zu Ende gehen. Da die Erfahrung aber lehrt, dass die Geschwindigkeit der Widerstandsabnahme sehr schnell abnimmt und bald, besonders bei etwas höherer Temperatur fast vollständig verschwindet, so ist die zweite Annahme zurückzuweisen. Diese Annahme ist übrigens mit der bisherigen Auffassung der Eigenschaftsänderung bei der Bearbeitung von Metallen, welche bei der Bearbeitung die Bildung einer neuen Phase und bei der Erwärmung des bearbeiteten Metallstücks die Rückbildung der ursprünglichen annimmt, identisch und bekanntlich nicht nur aus diesem Grunde abzulehnen.

Die Widerstandszunahme, welche bei Gold bei ca. 100°, bei Silber und Kupfer bei ca. 400° merklich einsetzt, wächst bei weiterer Steigerung der Temperatur, wie besonders die folgenden Versuche zeigen werden, recht erheblich. Offenbar wird sie durch die Bildung grösserer Kristallite, zwischen denen Lücken auftreten, verursacht. Bei stark beanspruchten Würfeln aus Gold, Silber und Kupfer[1]) war die Temperatur, bei der eine deutliche Vergrösserung der Kristallite eingetreten ist, und alle Wirkungen der Bearbeitung aufgehoben sind, auf ca. 750° festgelegt worden. Nach den vorliegenden Widerstandsmessungen liegt der

[1]) G. Tammann und O. Faust, Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 110 (1910).

Beginn der groben Rekristallisation — d. h. Bildung grösserer Kristallite aus kleinen — für Silber und Kupfer schon bei ca. 400°, für Gold bei 300°. Es scheint demnach, dass bei dem Verkleben der Lamellen keine Lücken auftreten, sondern dass diese erst hervorgerufen werden, wenn einzelne kleine Kristallite sich auf Kosten ihrer Umgebung vergrössern.

Diese sogenannte grobe Rekristallisation spielt sich — nach den Widerstandsmessungen zu urteilen — in dem Temperaturbereich, wo die Schrumpfung der Lamellen mit erheblicher Geschwindigkeit vor sich geht, nur ganz langsam ab, und demgemäss sind die Aussichten schon bei dieser Temperatur, die Bildung von Lücken nachzuweisen, gering. Ist aber mit Steigerung der Temperatur die Rekristallisation so weit vorgeschritten, dass eine bedeutende Vergrösserung der Kristallite eingetreten ist, so kann man mit Sicherheit behaupten, dass zwischen den Kristalliten Lücken entstanden sind. Hierfür spricht einmal die erhebliche Abnahme der Zugfestigkeit, welche man bei Drähten durch Erhitzung auf 750° hervorruft. Besonders bei dünnern Silberdrähten (0·1 mm Durchmesser) konnte ich häufig bemerken, dass sie schon beim Abwickeln von der Rolle, auf der sie während der Erwärmung befestigt gewesen waren, in einzelne kürzere Stücke zerrissen. Sodann sind auch die Trennungslinien zwischen den einzelnen Kristalliten, wie man sie z. B. an dem Mikrophotogramm für Kupfer (Tafel I, Nr. 2 und 3) beobachtet, viel breiter und tiefer, wenn man den Draht auf 800° erwärmt hat, als wenn er nur auf 450° erwärmt wurde. Vor allen Dingen aber konnte an sehr dünnen Silber- und Golddrähten, welche auf 750° erwärmt waren, Lücken mikroskopisch direkt wahrgenommen werden. Hat man nämlich derartige Drähte so hoch erwärmt, so ist die Rekristallisation so weit vorgeschritten, dass der Draht aus einer Perlenschnur einzelner Kristallite besteht. Zwischen diesen zeigen sich, besonders in den Punkten, wo drei Kristallite zusammenstossen, deutlich wahrnehmbare Lücken. Diese äusserlich sichtbare Struktur des Drahts stellt Fig. 8 dar.

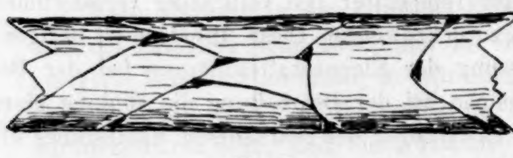


Fig. 8.

Widerstandskurven konstanter Erwärmungsdauer.

Die Aufgabe, einen Draht unbekannter Vorgeschichte in einen Zustand zu bringen, in dem sein Widerstand einen minimalen Wert annimmt, lässt sich in folgender Weise lösen: Wir haben gesehen, dass

bei bestimmter Temperatursteigerung der Widerstand eines gezogenen Drahts — gemessen in kaltem Zustande — einen gewissen Minimalwert annimmt und dann bei weiterer Temperatursteigerung wieder wächst. Ausserdem konnten wir die Erfahrung machen, dass die Abnahme sehr schnell vor sich geht, während die Zunahme sehr langsam erfolgt. Infolgedessen werden wir, um diejenige Temperatur zu finden, bei der der Draht schnell seinen minimalen Widerstandswert annimmt, den Draht kurze Zeit auf verschiedene immer steigende Temperaturen erhitzen und seinen Widerstand in kaltem Zustande messen. Aus der so erhaltenen Kurve der Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur kann man leicht die Temperatur entnehmen, auf die der Draht kurze Zeit erhitzt, seinen minimalen Widerstandswert annimmt. Bei den folgenden Versuchen, welche auch auf Nickel und Eisen ausgedehnt wurden, ist die Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur einer konstanten Erwärmungsdauer von 3 Minuten bestimmt worden.

Gold.

Ein käuflicher Golddraht von 0·4 mm Dicke wurde mit Hilfe des Zieheisens auf 0·23 mm gezogen. Die Durchmesser der Drähte in dieser Grössenordnung wurden aus dem Grunde bevorzugt, weil man nicht zu lange Drähte benutzen wollte, und der absolute Wert des Widerstands möglichst ein Ohm betragen sollte. Für die Berechnung der prozentualen Widerstandsänderung (bezeichnet: Δw in $^0/_0$) wurde der ursprüngliche Wert des Widerstands vor jedweder Erhitzung des Drahts als Einheit benutzt. Die Erhitzung des Drahts geschah in Luft.

Tabelle 7.

Draht Nr. 1.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	Ohm	Δw in $^0/_0$
19·3°	—	—	1·274	0·0
„	95°	3 Minuten	1·269	— 0·4
„	200	„	1·261	— 1·0
„	310	„	1·254	— 1·6
„	400	„	1·248	— 2·0
„	500	„	1·245	— 2·3
„	600	„	1·247	— 2·1
„	700	„	1·250	— 1·9
„	850	„	1·271	— 0·2

Die Differenz zwischen dem Widerstand des gezogenen Drahts und dem minimalen Widerstand ist sowohl bei Drähten von verschiedenem als auch solchen von gleichem Durchmesser unregelmässigen Schwan-

kungen unterworfen. Dagegen ist die Temperatur des minimalen Widerstands und damit die des Beginns der groben Rekristallisation unabhängig vom Drahtdurchmesser immer dieselbe. Tabelle 8 soll hierüber Aufschluss geben.

Tabelle 8.

Draht Nr. 1		Draht Nr. 2		Draht Nr. 3		Draht Nr. 4	
0·23 mm Durchm.		0·23 mm Durchm.		0·4 mm Durchm.		0·4 mm Durchm.	
Temp. der Erwärmung	Δw in %	Temp. der Erwärmung	Δw in %	Temp. der Erwärmung	Δw in %	Temp. der Erwärmung	Δw in %
—	0·0	—	0·0	—	0·0	—	0·0
95°	— 0·4	175°	— 0·3	150°	— 0·3	95°	— 0·1
310	— 1·6	250	— 1·0	210	— 0·5	310	— 1·9
400	— 2·0	350	— 1·2	300	— 0·8	—	—
500	— 2·3	480	— 1·4	450	— 1·0	520	— 2·5
600	— 2·1	610	— 1·3	520	— 0·5	—	—
700	— 1·9	750	— 0·5	700	— 0·2	710	— 2·0
850	— 0·2	—	—	—	—	850	+ 1·7

Die Tabellen 7 und 8 sind in Fig. 9 graphisch dargestellt.

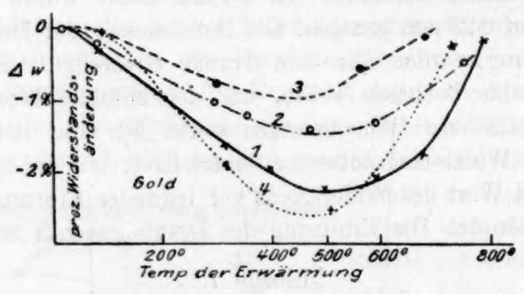


Fig. 9.

Nach einer Erwärmung des Drahts auf ca. 400° ist das Minimum des Widerstands erreicht. Das Verkleben der Lamellen beginnt schon bei 100° einen merklichen Einfluss auf den Widerstand auszuüben. Bei Erwärmung über 600° erfolgt eine kräftige Zunahme des Widerstands. Über die Deutung dieser Erscheinung ist schon im vorigen Kapitel gesprochen worden.

Silber.

Der käufliche Silberdraht von 0·4 mm Durchmesser wurde, um für die Widerstandsmessung möglichst günstige Formen zu bekommen, auf 0·23 mm gezogen. Während der Erhitzung befand sich der Draht in einer Stickstoffatmosphäre.

Tabelle 9.

Draht Nr. 1.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	Ohm	Δw in %
18·0°	—	—	0·7452	0·0
„	130°	3 Minuten	0·7452	0·0
„	230	„	0·7215	— 3·2
„	320	„	0·7192	— 3·5
„	430	„	0·7174	— 3·8
„	520	„	0·7151	— 4·0
„	610	„	0·7155	— 3·9
„	690	„	0·7236	— 3·0
„	780	„	0·7351	— 1·3
„	850	„	0·7713	+ 3.5

In der folgenden Tabelle sind die Werte der Widerstandskurve für einen Draht von 0·4 mm genannt.

Tabelle 10.

Draht Nr. 2.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	Ohm	Δw in %
13·7°	—	—	0·4983	0·0
„	120°	3 Minuten	0·4981	0·0
„	300	„	0·4852	— 2·6
„	500	„	0·4803	— 3·6
„	710	„	0·4851	— 2·6
„	850	„	0·5114	+ 2·6

Auch hier erweist sich die Temperatur des minimalen Widerstands als unabhängig vom Durchmesser des Drahts.

Tabelle 9 und 10 werden durch Fig. 10 erläutert.

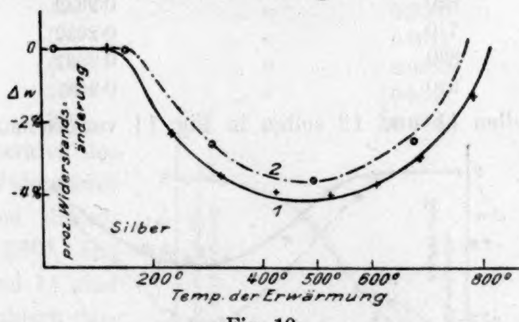


Fig. 10.

Nach einer Erwärmung auf 480° ist das Minimum des Widerstands erreicht. Die grobe Rekristallisation beginnt, bei 600° merklich ihre Wirkung auf den Widerstand auszuüben und hat diesen bei 600°

so weit anwachsen lassen, dass er seinen ursprünglichen Wert um mehr als 2% übertrifft.

Kupfer.

Ein Draht von 0·5 mm Durchmesser wurde auf 0·3 mm gezogen und in Stickstoff erhitzt.

Tabelle 11.

Draht Nr. 1.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	Ohm	Δw in %
15.0°	—	—	0·6109	0·0
„	160°	3 Minuten	0·6109	0·0
„	260	„	0·6096	— 0·2
„	320	„	0·6050	— 1·0
„	440	„	0·6036	— 1·2
„	500	„	0·6042	— 1·1
„	610	„	0·6050	— 1·0
„	750	„	0·6096	— 0·2

Bei der Bestimmung der Widerstandskurve für einen Draht von 0·4 mm Durchmesser ergab sich, wie die folgende Tabelle zeigt, die Temperatur des minimalen Widerstands ebenfalls zu 450°.

Tabelle 12.

Draht Nr. 2.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	Ohm	Δw in %
18·7°	—	—	0·2671	0·0
„	200°	3 Minuten	0·2662	— 0·3
„	315	„	0·2637	— 1·3
„	430	„	0·2619	— 2·0
„	500	„	0·2621	— 2·0
„	620	„	0·2639	— 1·2
„	710	„	0·2652	— 0·7
„	820	„	0·2667	— 0·2
„	920	„	0·2681	+ 0·4

Die Tabellen 11 und 12 sollen in Fig. 11 veranschaulicht werden.

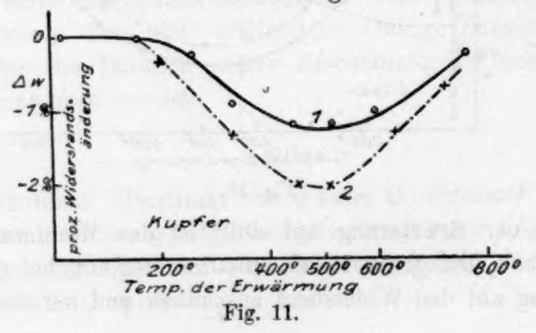


Fig. 11.

Das Minimum des Widerstands liegt bei ca. 450°. Auch hier erfolgt bei einer weitern Temperatursteigerung eine erhebliche Zunahme des Widerstands.

Nickel.

Der Draht, welcher von den deutschen Nickelwerken in Schwerte liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt war, hatte ursprünglich einen Durchmesser von 0·5 mm. Er wurde auf 3·4 mm gezogen. Die Erhitzung wurde in Stickstoff vorgenommen.

Tabelle 13.
Draht Nr. 1.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	Ohm	Δw in %
18·5°	—	—	2·090	0·0
„	250°	3 Minuten	2·076	— 0·7
„	330	„	2·057	— 1·6
„	420	„	2·055	— 1·7
„	490	„	2·049	— 2·0
„	550	„	2·032	— 2·9
„	600	„	2·040	— 2·5
„	750	„	2·033	— 2·8

Bei Benutzung eines Drahts von 0·5 mm Durchmesser ergaben die Widerstandsmessungen die folgenden Werte:

Tabelle 14.
Draht Nr. 2.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	Ohm	Δw in %
16·3°	—	—	0·9284	0·0
„	220°	3 Minuten	0·9240	— 0·5
„	330	„	0·9145	— 1·5
„	415	„	0·9090	— 2·0
„	530	„	0·9042	— 2·6
„	620	„	0·9050	— 2·5
„	770	„	0·9042	— 2·6
„	890	„	0·9040	— 2·6

Die Temperatur des minimalen Widerstands liegt auch bei diesem Draht bei ca. 550°. Die Tabellen 13 und 14 sind in Fig. 12 graphisch dargestellt worden.

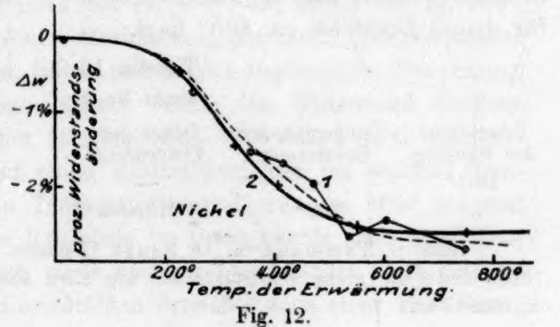


Fig. 12.

Nachdem der Widerstand bei ca. 550° einen minimalen Wert er-

halten hat, bleibt er bei weiterer Temperatursteigerung in einem Gebiet von ca. 300° fast konstant. Die Widerstandszunahme infolge Bildung grober Kristallite erfolgt jedenfalls erst bei viel höhern Temperaturen als bei Gold, Silber und Kupfer. Die Widerstandsabnahme, welche langsamer vor sich geht als bei Gold, Silber und Kupfer, legt die Vermutung nahe, dass die Lamellen, aus denen der gezogene Draht besteht, nach der gleichen Bearbeitung dicker sind als die von Gold, Silber oder Kupfer. Die mikroskopische Betrachtung der Nickeldrähte konnte diese Vermutung bestätigen. Sie zeigte auch ferner, dass entsprechend der Konstanz des Widerstands zwischen 550 und 850° die grobe Rekristallisation in diesem Temperaturgebiet noch nicht eingetreten ist[1]).

Eisen.

Das benutzte Eisen war sogenannter Blumendraht. Dieser hatte ursprünglich einen Durchmesser von 0·5 mm und wurde auf 0·2 mm gezogen. Der ursprünglich blanke Draht bedeckte sich während der Erhitzung in Stickstoff bei ca. 650° mit einem schwarzen Anflug, der sich abreiben liess und vermutlich aus Kohlenstoff bestand.

Tabelle 15.
Draht Nr. 1.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	Ohm	Δw in %
18·2°	—	—	8·522	0·0
„	230°	3 Minuten	8·498	— 0·4
„	310	„	8·481	— 0·5
„	420	„	8·462	— 0·7
„	500	„	8·425	— 1·1
„	610	„	8·433	— 1·0
„	740	„	8·630	+ 1·3

Die entsprechenden Werte des Widerstands aber für einen Draht von 0·5 mm Durchmesser sind in Tabelle 16 wiedergegeben. Man sieht in dieser Tabelle, dass die Temperatur des minimalen Widerstands auch für diesen Draht bei ca. 600° liegt.

Tabelle 16.
Draht Nr. 2.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	Ohm	Δw in %
18·0°	—	—	1·401	0·0
„	100°	3 Minuten	1·397	— 0·2

[1]) Nach G. Tammann u. O. Faust [Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 110 (1910)] findet die grobe Rekristallisation von stark bearbeiteten Nickelwürfeln bei ca. 1300° statt.

Tabelle 16 (Fortsetzung).

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	Ohm	Δw in %
18·0°	185°	3 Minuten	1·399	— 0·2
"	240	"	1·395	— 0·4
"	350	"	1·392	— 0·6
"	440	"	1·390	— 0·8
"	550	"	1·389	— 0·9
"	680	"	1·406	+ 0·4
"	770	"	1·423	+ 1·4

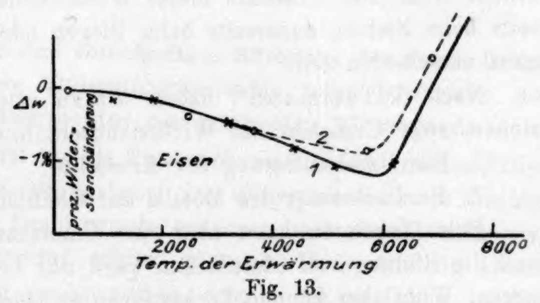


Fig. 13.

Fig. 13 soll zur Erläuterung der Tabellen 15 und 16 dienen.

Auch hier konnte entsprechend dem Verlaufe der Widerstandskurven, welche erst bei 600° ihr Minimum erreichen, gezeigt werden, dass die Ferritlamellen, aus denen der gezogene Draht besteht, dicker sind als die von Gold, Silber und Kupfer. Die Zunahme des Widerstands bei höhern Temperaturen kann in diesem Falle nicht auf Lückenbildung bei der groben Rekristallisation zurückgeführt werden, denn diese ist, wie die Beobachtungen ergaben, bei 800° noch nicht merklich vorgeschritten. Man hat vielleicht anzunehmen, dass diese Zunahme des Widerstands auf Graphitbildung im Drahte zurückzuführen ist.

Die in den Tabellen 7—16 wiedergegebenen Widerstandsmessungen an Drähten von Gold, Silber, Kupfer, Nickel und Eisen haben uns gelehrt, dass der Widerstand eines gezogenen Drahts — gemessen im kalten Zustande — unabhängig vom Drahtdurchmesser bei einer bestimmten Temperatur: für Gold bei ca. 480°, für Silber bei ca. 480°, für Kupfer bei ca. 450° einen Minimalwert annimmt. Die Temperatur des Minimums ist für Gold, Silber und Kupfer zugleich die Temperatur, bei der die Bildung grober Lücken, welche den Widerstand erhöhen, beginnt. Bei Nickel fällt der kaltgemessene Widerstand nach einer Erwärmung auf ca. 550° auf einen Minimalwert, der bei weiterer Temperatursteigerung über ein Temperaturintervall von ca. 300° konstant bleibt. Die Bildung grosser Kristallite im Draht konnte auch nach einer Erwärmung auf 900° noch nicht nachgewiesen werden. Der kalt gemessene Widerstand von Eisendrähten erreichte nach einer Erwärmung

von 600° ein Minimum. Bei weiterer Temperatursteigerung treten chemische Änderungen im Eisen auf, welche den Widerstand des Drahts wieder vergrössern.

Die Trennung der Risswirkung von der Wirkung einer Umorientierung der Kristallite und der Lockerung des Metalls auf Gleitflächen.

Die Erfahrung hat uns gelehrt, dass sowohl beim Ziehen als auch beim starken Biegen und Tordieren von Drähten der Widerstand immer erhöht wird. Die Ursachen dieser Widerstandserhöhung müssen einerseits beim Ziehen, anderseits beim Biegen oder Tordieren voneinander ganz verschieden sein.

Nach G. Tammann[1]) haben wir zu erwarten, dass beim Drahtziehen zwei Ursachen die Widerstandserhöhung hervorrufen können:

1. Die Umorientierung der Kristallite;
2. die Lockerung des Metalls auf Gleitflächen.

Beim Tordieren kann aber eine Umorientierung nicht stattfinden, und die Bildung von Gleitflächen kann nur bei starkem Tordieren einsetzen. Wohl aber können Lockerungen zwischen den einzelnen Kristalliten — also Rissbildung — schon bei geringem, erst recht bei starkem Tordieren den Widerstand des Drahts erhöhen. Beim regelmässigen Durchbiegen eines Drahts, wie man es erreicht, indem man den Draht z. B. über eine Kante von 90° gleiten lässt, kann ebenfalls eine Umorientierung der Kristallite nicht stattfinden. Dagegen wohl eine Bildung von Gleitflächen, die grösstenteils senkrecht zur Drahtachse stehen werden. Ausserdem werden sich aber vor allen Dingen Risse zwischen den einzelnen Kristalliten und in ihnen bei dieser Beanspruchung ausbilden.

Erwärmen wir einen auf eine der drei verschiedenen Weisen beanspruchten Draht, dessen Widerstand erheblich zugenommen hat, so muss derselbe, wenn beim Drahtziehen nur die Umorientierung und vielleicht auch die Lockerung auf den Gleitflächen die Widerstandserhöhung verursacht haben, Rissbildung aber nicht eingetreten ist, vollständig zurückgehen. Dagegen ist zu erwarten, dass die Widerstandserhöhung, welche durch Rissbildung verursacht wird, wenn andere wesentliche Strukturänderungen, die ausser Rissbildung auf den Widerstand wirken können, bei tordierten und gebogenen Drähten nicht auftreten, sich bei der Erwärmung des Drahts auf die Temperatur des

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 584 (1912).

minimalen Widerstands nur wenig ändern wird, da grössere Risse sich beim Erwärmen schwerlich schliessen werden.

Zur Entscheidung hierüber habe ich die folgenden Versuche angestellt:

A. Versuch zum Nachweis, dass die durch Drahtziehen eines weichen Drahts hervorgerufene Widerstandszunahme beim Erwärmen des Drahts auf die Temperatur des minimalen Widerstands vollständig zurückgeht.

B. Versuch zum Nachweis, dass die durch Torsion oder Biegung hervorgebrachte Zunahme des Widerstands nach Erwärmen des Drahts unverändert bleibt.

A. Zahlenresultate über den vollständigen Rückgang der durch Drahtziehen hervorgebrachten Widerstandszunahme beim Erwärmen des Drahts auf die Temperatur des minimalen Widerstands.

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen diente in allen Fällen ein Draht, für den der Minimalwert des Widerstands durch Erhitzen hergestellt war. Dieser Draht wurde zunächst noch einmal sukzessive auf verschiedene Temperatur erhitzt und sein Widerstand in kaltem Zustande gemessen, um nachzuweisen, dass in einem Draht, in dem keine Lamellen mehr vorhanden sind, bei sukzessiven Erwärmungen bis 500° und einer Erwärmungsdauer von 3 Minuten keine weitern Widerstandsänderungen auftreten. Sodann wurde dieser Draht auf einen dünnern Querschnitt gezogen (die Abnahme des Querschnitts betrug im allgemeinen ca. 75%) und dann wieder eine Widerstandskurve konstanter Erwärmungsdauer aufgenommen. Da man hierbei mit Drähten verschiedener Dimensionen arbeiten musste, war es notwendig, die gemessenen Widerstände auf gleiche Verhältnisse zu reduzieren. Es wurden spezifische Widerstände bestimmt, d. h. der Widerstand eines Drahts von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt bezeichnet $\sigma . 10^4$.

Die Längen der Drähte wurden mit einer Messlatte gemessen, welche auf der Teilmaschine geteilt war und im Ablesungsgebiet eine Glasskala trug. Die Fehler der Längsmessungen wurden auf 0·5 mm eingeschätzt. Die Bestimmung des Querschnitts geschah durch Auswägen unter Benutzung der folgenden Beziehungen:

$$q = \frac{g_L}{s . l}$$

$$s = \frac{g_L}{g_L - g_W}$$

$$q = \frac{g_L - g_W}{l}$$

q = Querschnitt des Drahts.
s = spez. Gewicht des Metalls.
l = Länge des Drahts.
g_L = Gewicht des Drahts in Luft.
g_W = Gewicht des Drahts in Wasser.

Zur Berechnung des Querschnitts benötigte man also eine Längenmessung und zwei Wägungen, die mit den üblichen Vorsichtsmassregeln vorgenommen wurden. Die Fehler der Widerstandsmessung betragen maximal 0·1 % des absoluten Betrages. Bei der Berechnung des Fehlers, mit dem die Angaben des spezifischen Widerstands behaftet sind, wurden die folgenden Formeln verwendet.

Es ist:

1. Spez. Widerstand $= \sigma . 10^4 = \frac{w \cdot q}{l} = f(w, q, l)$,

2. $q = \frac{g_L - g_W}{l} \cdot 100 \cdot$

$w =$ absoluter Widerstand in Ohm.,
$q =$ Querschnitt in qmm,
$l =$ Länge in m,
$g_L =$ Gewicht des Drahts in Luft (g),
$g_W =$ „ „ „ in Wasser (g).

Aus 1. ergibt sich:

$$d(\sigma . 10^4) = \frac{\partial f}{\partial w} \cdot dw + \frac{\partial f}{\partial q} \cdot dq + \frac{\partial f}{\partial l} \cdot dl$$

oder:

$$d(\sigma . 10^4) = \frac{q}{l} \cdot dw + \frac{w}{l} \cdot dq - \frac{wq}{l^2} dl,$$

wobei aus 2. folgt:

$$dq = \frac{1}{l} \cdot dg_L - \frac{1}{l} \cdot dg_W - \frac{(g_L - g_W)}{l^2} \cdot dl.$$

Wenn bei den Bestimmungen folgende Fehler angenommen werden: $dw = 0{\cdot}1\%$ (Ohm), $dl = 0{\cdot}0005$ (m), $dg_L = dg_W = 0{\cdot}0001$ (g), so ergibt sich für die Grösse $\sigma . 10^4$ ein Fehler, welcher maximal ca. 10% der von $\sigma . 10^4$ ermittelten Änderungen beträgt.

Gold.

Der Draht wurde zuerst 3 Minuten auf 500° erwärmt, um das Minimum seines Widerstands herzustellen. Erhitzt man den Draht zum zweiten Male, und zwar sukzessive auf verschiedene Temperaturen bis 500°, so ändert sich hierbei der Widerstand nicht mehr, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist (vgl. Tabelle 17).

Der Draht wurde nunmehr viermal durch das Zieheisen gezogen, so dass sich sein Durchmesser auf 0·2514 mm verringerte. Hierbei wuchs der spezifische Widerstand und nahm bei folgender Erhitzung folgendermassen wieder ab (vgl. Tabelle 18).

Tabelle 17.

Durchmesser des Drahts = 0·3985 mm.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	$\sigma \cdot 10^4$	Bemerkung
18·0°	—	—	0·02240	Minimalwert
„	240°	3 Minuten	0·02241	„
„	340	„	0·02240	„
„	405	„	0·02241	„
„	510	„	0·02239	„

Tabelle 18.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	$\sigma \cdot 10^4$	Bemerkung
18·0°	—	—	0·02275	1·7 % Zunahme
„	175°	3 Minuten	0·02266	durch Ziehen
„	250	„	0·02252	
„	350	„	0·02244	
„	480	„	0·02244	

Die Tabellen 17 und 18 werden durch Fig. 14 veranschaulicht.

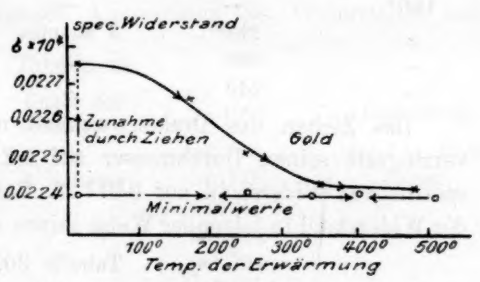


Fig. 14.

Fig. 14 lehrt uns, dass die Widerstandszunahme, welche man durch das Ziehen des Drahts hervorgebracht hat, nach Erwärmung auf die Temperatur des minimalen Widerstandswerts fast vollständig zurückgegangen ist. Bei abwechselndem Ziehen und Erwärmen eines Drahts durchläuft demnach der spezifische Widerstand immer die gleichen Werte, indem er beim Ziehen zunimmt und bei der darauffolgenden Erwärmung um den gleichen Betrag wieder abnimmt. Die mikroskopischen Untersuchungen[1]) der Drähte in den verschiedenen Behand-

[1]) Die Herstellung der Drahtschliffe. Zu den mikroskopischen Untersuchungen wurden Stücke des gleichen Drahts benutzt, an denen auch die Widerstandsmessungen vorgenommen waren. Das Drahtstück — ca. 2 cm — wurde auf ein kleines Holzklötzchen gespannt und in Schellack eingebettet. Mit Hilfe von Schmirgelpapier verschieden feinen Kornes wurde auf dem Draht eine Schliffläche hergestellt, welche dann auf der Polierscheibe poliert wurde. Dieser Schliff wurde dann unter einem Mikroskop mit Vertikalilluminator betrachtet. Eine 120fache Vergrösserung war im allgemeinen zur Beobachtung am geeignetsten. Um die Struktur des Drahts erkennen zu können, war es in allen Fällen nötig, den Schliff zu ätzen. Gold wurde elektrolytisch geätzt, indem man es als Anode in verdünnter HCl benutzte, Kupfer, Silber, Nickel und Eisen mit konzentrierter HNO_3.

lungsstadien zeigte, dass der auf ca. 500° erwärmte Draht aus kleinen ungeordneten Kristalliten, von denen etwa 300 auf 1 qmm kommen, besteht. Beim Ziehen des Drahts entstehen nun sehr kleine Lamellen, welche alle parallel der Drahtachse liegen, und von denen etwa 3000 1 qmm bedecken. Nachdem man den gezogenen Draht auf etwa 500° erhitzt hat, setzt er sich wie ehedem aus kleinen ungeordneten Kristalliten zusammen.

Silber.

Zur Herstellung des minimalen Widerstandswerts wurde der Draht, welcher einen Durchmesser von 0·4006 mm besass, in Stickstoff auf 500° erwärmt. Bei der dann vorgenommenen sukzessiven Erwärmung änderte sich der spezifische Widerstand des Drahts nicht mehr.

Tabelle 19.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	$\sigma \cdot 10^4$	Bemerkung
18·0°	—	—	0·01659	Minimalwert
„	210°	3 Minuten	0·01659	„
„	320	„	0·01659	„
„	510	„	0·01659	„

Das Ziehen des Drahts, welches nunmehr vorgenommen wurde verringerte seinen Durchmesser auf 0·2504 mm und vergrösserte den spezifischen Widerstand auf 0·01723. Bei sukzessiver Erwärmung nahm der Widerstand in folgender Weise seinen ursprünglichen Wert wieder an:

Tabelle 20.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	$\sigma \cdot 10^4$	Bemerkung
18·0°	—	—	0·01723	+ 3·5 % Zunahme
„	115°	3 Minuten	0·01716	durch Ziehen
„	220	„	0·01706	
„	305	„	0·01667	
„	415	„	0·01660	
„	520	„	0·01660	

Bei der mikroskopischen Untersuchung der Silberdrähte gelang es leider nicht, die Struktur des gezogenen Drahts sichtbar zu machen. Silber zeichnet sich im Vergleich zu Gold und Kupfer durch die geringe Grösse seiner Kristallite aus, und dieses mag wohl die Ursache gewesen sein, welche es verhindert hat, die Lamellen des gezogenen Drahts durch Ätzen deutlich hervorzuheben. Es konnte nur gezeigt werden, dass ein auf 500° erwärmter Draht aus sehr viel kleinern Kristalliten als Gold besteht, und dass diese Kristalliten ebenfalls ungeordnet waren. Die grobe Rekristallisation wird nach Erwärmung des Drahts auf 650—700° deutlich sichtbar.

Kupfer.

Ein Draht von 0·4372 mm Durchmesser wurde 3 Minuten in Stickstoff auf 500° erwärmt, wodurch er seinen minimalen Widerstandswert erreichte. Beim sukzessiven Erhitzen auf die folgenden Temperaturen änderte sich der Widerstand nicht mehr.

Tabelle 21.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	$\sigma \cdot 10^4$	Bemerkung
15·0°	—	—	0·01721	Minimalwert
„	140°	3 Minuten	0·01720	„
„	240	„	0·01721	„
„	330	„	0·01723	„
„	420	„	0·01723	„
„	500	„	0·01723	„

Der Draht wurde hierauf viermal durch das Zieheisen gezogen, wodurch sich sein Durchmesser auf 0·2504 mm verringerte, und wieder sukzessive erhitzt, wobei folgende Änderungen des Widerstands auftraten.

Tabelle 22.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	$\sigma \cdot 10^4$	Bemerkung
15·0°	—	—	0·01745	+ 1·2 % durch
„	150°	3 Minuten	0·01745	Ziehen
„	250	„	0·01741	
„	310	„	0·01729	
„	440	„	0·01724	
„	500	„	0·01724	

Auch hier wird die durch Ziehen verursachte Widerstandserhöhung durch Erhitzen auf ca. 450° wieder fortgeschafft. Die Strukturbilder des Kupferdrahts sind in bezug auf die Form und die Grösse der Kristallite in allen Behandlungsstadien des Drahts denen des Golds sehr ähnlich, und da beim Kupfer die Strukturänderungen, hervorgerufen durch Drahtziehen und Erhitzen des Drahts, noch am deutlichsten zu erkennen sind, so sind in Tafel I drei Photogramme, welche die Strukturänderungen beim Erhitzen eines gezogenen Kupferdrahts veranschaulichen, wiedergegeben. In Fig. 1 erkennt man die Fluidalstruktur des gezogenen Kupferdrahts. Man sieht, dass viele kleine Lamellen, parallel der Zugrichtung gelagert, den Draht aufbauen. Nach Erhitzen des Drahts auf 500° ist diese Fluidalstruktur vollständig verschwunden und im Draht deutlich ungeordnete Kristallite zu erkennen (Fig. 2). Nach einer weitern Erhitzung auf 800° sind viele der Umrandungen der einzelnen Kupferkristallite breiter und tiefer geworden

(Fig. 3). Es haben sich zwischen den Kristalliten Lücken gebildet, die den Widerstand des Drahts erhöhen.

Tafel I.

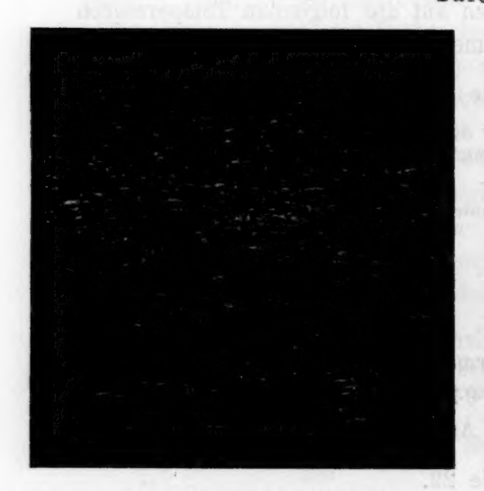


Fig. 1. Gezogener Draht, 120fach vergr.; mit HNO_3 geätzt. → Ziehrichtung.



Fig. 2. Desgl. auf 500° erhitzt, 120fach vergr.; mit HNO_3 geätzt.



Fig. 3. Desgl. auf 800° erhitzt, 120fach vergr.; mit HNO_3 geätzt.

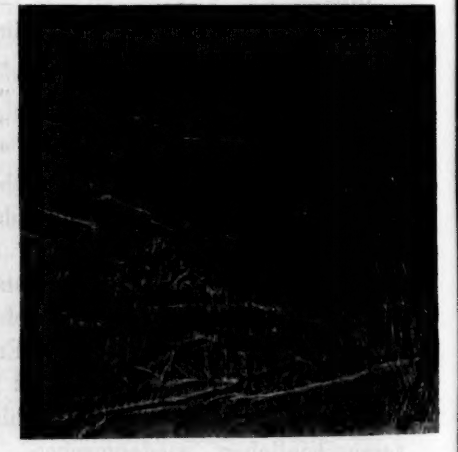


Fig. 4. Kupferstück (elektrolyt.). ↑ Richtung der Kathode. ⟷ Richtung der Pressung. 90fach vergr.; nicht geätzt.

Nickel.

Um den Draht von allen Wirkungen frühern Ziehens zu befreien und seinen minimalen Widerstand herzustellen, wurde er 3 Minuten in Stickstoff auf 600° erwärmt. Darauf wurde er sukzessive erhitzt,

und sein Widerstand in kaltem Zustande gemessen. Man ersieht aus Tabelle 23, dass sich der Widerstand bei der zweiten Erhitzungsreihe nicht mehr ändert.

Tabelle 23.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	$\sigma . 10^4$	Bemerkung
18·5°	—	—	0·0931	Minimalwert
„	250°	3 Minuten	0·0931	„
„	320	„	0·0931	„
„	400	„	0·0931	„
„	500	„	0·0931	„
„	600	„	0·0931	„

Hiernach wurde der Draht viermal durch das Zieheisen gezogen, so dass sich sein Durchmesser auf 0·3400 mm verminderte, und sein Widerstand nach sukzessivem Erwärmen in kaltem Zustande bestimmt.

Tabelle 24.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	$\sigma . 10^4$	Bemerkung
18·5°	—	—	0·0961	+ 3·3 % durch
„	250°	3 Minuten	0·0954	Ziehen
„	330	„	0·0946	
„	420	„	0·0945	
„	490	„	0·0942	
„	550	„	0·0934	
„	620	„	0·0935	

Die Schliffe von gezogenen Nickeldrähten zeigten vorzüglich die Orientierung der Lamellen, welche etwas länger und dicker waren als die des Goldes und Kupfers. Die Orientierung der Lamellen und diese selbst verschwinden bei einer Erwärmung des Drahts auf 650—700°.

Die grobe Rekristallisation ist bei 900° noch nicht eingetreten.

Eisen.

Wie schon aus Tabelle 15 (S. 478) hervorging, war der verwendete Eisendraht infolge der chemischen Veränderungen, die in ihm bei Erwärmung vor sich gingen, für die Widerstandsmessungen wenig geeignet. Die folgenden Untersuchungen erweisen dann auch, dass sich der Eisendraht den Drähten von Gold, Silber und Kupfer gegenüber insofern abweichend verhielt, als die durch Drahtziehen hervorgebrachte Widerstandszunahme bei der Erwärmung des Drahts nur zu einem geringen Teil zurückging. Man braucht aber wohl diesem Resultat aus den angegebenen Gründen keine besondere Bedeutung zuzumessen. Der Vollständigkeit halber sind die Zahlen der Eisenuntersuchungen in den Tabellen 25 und 26 noch angegeben.

Tabelle 25.

Durchmesser des Drahtes = 0·401 mm.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	$\sigma \cdot 10^4$	Bemerkung
20·0°	—	—	0·1727	Minimalwert
„	230°	3 Minuten	0·1727	„
„	310	„	0·1727	„
„	410	„	0·1727	„
„	520	„	0·1727	„
„	590	„	0·1727	„

Nach viermaligem Ziehen hatte der Draht noch einen Durchmesser von 0·2551 mm und änderte bei sukzessiver Erwärmung seinen Widerstand in folgender Weise:

Tabelle 26.

Temperatur der Messung	Temperatur der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	$\sigma \cdot 10^4$	Bemerkung
20·0°	—	—	0·1817	+ 5·2 % durch
„	240°	3 Minuten	0·1807	Ziehen
„	320	„	0·1800	
„	420	„	0·1792	
„	500	„	0·1777	
„	600	„	0·1780	

Die Orientierung der Ferritlamellen im gezogenen Eisendraht konnte sehr gut wahrgenommen werden, da das Bild sehr kontrastreich war. Nach einer Erwärmung des Drahts auf ca. 650° sind die Lamellen verschwunden und durch kleine ungeordnete Kristallite ersetzt. Die grobe Rekristallisation ist bei 900° noch nicht eingetreten.

Wir dürfen also behaupten, dass die Widerstandserhöhung, welche durch die Umorientierung der Kristallite und die Lockerung des Metalls auf Gleitflächen beim Drahtziehen bedingt ist, nach Erwärmung des Drahts auf die Temperatur des minimalen Widerstands vollständig aufgehoben wird. Die parallel mit den Widerstandsmessungen vorgenommenen mikroskopischen Untersuchungen zeigen, dass in einem ursprünglich gezogenen Draht, wenn man ihn so hoch erwärmt hat, dass er seinen minimalen Widerstand annahm, die Orientierung der Lamellen und diese selbst verschwunden sind.

Aus dem vollständigen Rückgange des Widerstands ist zu schliessen, dass beim Drahtziehen keine Risse im Metall entstehen.

B. Die durch Torsion oder Biegung hervorgebrachte Widerstandszunahme bleibt beim Erwärmen des Drahts im wesentlichen bestehen.

Die Widerstandszunahme, welche man durch Biegung oder durch Torsion von Drähten hervorruft, kann je nach dem Grade der Bean-

spruchung weit erheblichere Werte annehmen, als die, welche durch das Drahtziehen bedingt ist. Die stärksten Wirkungen erzielt man, wenn man den Draht über eine scharfe Kante zieht. Auf diese Weise wurden z. B. an Gold-, Silber- und Kupferdrähten von 0·2 mm Durchmesser Widerstandszunahmen bis zu 25 % hervorgerufen. An so beanspruchten Drähten waren unter dem Miskroskop bei 90facher Vergrösserung Risse und Lücken direkt wahrzunehmen.

Um grobe Brüche und wesentliche Dimensionsänderungen zu vermeiden, wurden bei den endgültigen Versuchen die Drähte, welche ca. 2 m lang waren, immer 150 mal tordiert, wobei ihre untere Elastizitätsgrenze überschritten wurde. Die untersuchten Drähte waren vor dem Tordieren in allen Fällen so weit erhitzt worden, dass alle Wirkungen frühern Ziehens als vollständig beseitigt gelten konnten. Da beim Tordieren der Drähte keine wesentlichen Änderungen in den äussern Dimensionen derselben auftraten, habe ich mich in den folgenden Tabellen damit begnügt, prozentuale Änderungen des absoluten Widerstands (bezeichnet Δw in %), bezogen auf den Widerstand des untordierten Drahts, anzugeben.

Gold.

Tabelle 27.

Durchmesser des Drahts = 0·2 mm.

Temp. der Messung	Temp. der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	Ohm	Δw in %	Bemerkung
18·0°	—	—	0·958	0·0	Minimalwert
„	—	—	0·982	+ 2·5	nach der Torsion
	200°	3 Minuten	0·982	+ 2·5	der Widerstand bleibt konstant
„	310	„	0·982	+ 2·5	
„	410	„	0·982	+ 2·5	
„	500	„	0·982	+ 2·5	

Die durch Torsion hervorgebrachte Widerstandszunahme ist nach dem Erwärmen unverändert bestehen geblieben.

Silber.

Tabelle 28.

Durchmesser des Drahts = 0·2 mm.

Temp. der Messung	Temp. der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	Ohm	Δw in %	Bemerkung
18·0°	—	—	0·668	0·0	Minimalwert
„	—	—	0·683	+ 2·2	nach der Torsion
„	130°	3 Minuten	0·683	+ 2·2	der Widerstand bleibt konstant
„	235	„	0·684	+ 2·3	
„	310	„	0·684	+ 2·3	
„	410	„	0·684	+ 2·3	
„	480	„	0·684	+ 2·3	

Tabelle 28 zeigt, dass auch bei tordierten Silberdrähten nach der Erwärmung eine Abnahme des Widerstands nicht eingetreten ist.

Kupfer.

Tabelle 29.

Durchmesser des Drahts = 0·2 mm.

Temp. der Messung	Temp. der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	Ohm	Δw in %	Bemerkung
18·0°	—	—	0·804	0·0	Minimalwert
„	—	—	0·825	+ 2·5	nach der Torsion
„	175°	3 Minuten	0·825	+ 2·5	der Widerstand bleibt konstant
„	280	„	0·825	+ 2·5	
„	370	„	0·825	+ 2·5	
„	445	„	0·825	+ 2·5	
„	520	„	0·825	+ 2·5	

Die Torsion des Kupferdrahts hatte eine Widerstandszunahme von 2·5 % nach sich gezogen. Beim Erhitzen des Drahts blieb diese Widerstandszunahme bestehen.

Nickel.

Tabelle 30.

Durchmesser des Drahts = 0·3 mm.

Temp. der Messung	Temp. der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	Ohm	Δw in %	Bemerkung
16·6°	—	—	0·904	0·0	Minimalwert
„	—	—	0·947	+ 4·7	nach der Torsion
„	250°	3 Minuten	0·946	+ 4·6	der Widerstand nimmt um 0·3 % ab
„	300	„	0·946	+ 4·6	
„	410	„	0·944	+ 4·4	
„	500	„	0·944	+ 4·4	
„	600	„	0·944	+ 4·4	
„	710	„	0·945	+ 4·5	
„	800	„	0·944	+ 4·4	
„	900	„	0·945	+ 4·5	

Zu Tabelle 30 ist zu bemerken, dass beim Erwärmen tordierter Nickeldrähte eine geringfügige Abnahme des Widerstands eintritt. Ähnliche Beobachtungen konnten manchmal auch bei Gold, Silber und Kupfer gemacht werden.

Eisen.

Tabelle 31.

Durchmesser des Drahts = 0·3 mm.

Temp. der Messung	Temp. der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	Ohm	Δw in %	Bemerkung
20·0°	—	—	3·425	0·0	Minimalwert
„	—	—	3·467	+ 1·2	nach der Torsion

Tabelle 31 (Fortsetzung).

Temp. der Messung	Temp. der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	Ohm	Δw in %	Bemerkung
20·0°	230°	3 Minuten	3·467	+ 1·2	der Widerstand bleibt konstant
„	340	„	3·467	+ 1·2	
„	410	„	3·467	+ 1·2	
„	500	„	3·468	+ 1·3	
„	620	„	3·468	+ 1·3	

Die Widerstandsmessungen, welche in den Tabellen 27—31 zusammengefasst sind, wurden, um nicht zu grobe Risse in den Drähten bei der Beanspruchung auftreten zu lassen, an tordierten Drähten vorgenommen. Die durch die beschriebene Art der Biegung hervorgebrachte Widerstandszunahme ändert sich ebenso wenig wie die durch Torsion hervorgerufene beim Erhitzen des Drahts auf die Temperatur des minimalen Widerstands. Man darf also behaupten, dass Biegen und Tordieren sich hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Widerstand in nichts unterscheiden.

Bei den vorhergehenden Versuchen ist der Draht, dessen Widerstand durch Torsion erhöht wurde, immer nur auf die Temperatur, bei der sich der minimale Widerstand herstellt, erhitzt worden. Folgender Versuch lehrt, dass wenn einmal Rissbildung eingetreten ist, diese auch bei höhern Temperaturen, bei denen die Bildung grober Kristallite im Draht eintritt, durch Erhitzungen nicht mehr fortzuschaffen ist.

Tabelle 32.

Kupferdraht von 0·2 mm Durchmesser.

Temp. der Messung	Temp. der Erwärmung	Dauer der Erwärmung	Ohm	Δw in %	Bemerkung
18·0°	—	—	0·701	0·0	Minimalwert
„	—	—	0·723	+ 3·1	nach der Torsion
„	310°	3 Minuten	0·723	+ 3·1	
„	500	„	0·723	+ 3·1	
„	700	„	0·727	+ 3·3	Beginn der groben Rekristallisation
„	850	„	0·729	+ 4·0	

Auch durch Ziehen sind Risse im Draht ausserordentlich schwierig zu entfernen, da ein tordierter oder gebogener Draht beim Ziehen sehr leicht reisst. Die mikroskopischen Untersuchungen tordierter Drähte konnten einen Einfluss der Torsion auf das Strukturbild des Drahts nicht nachweisen. Schliesslich konnte ich auch noch feststellen, dass der Widerstand eines gezogenen Drahts nach starkem Tordieren um ca. 5% zugenommen hatte. Bei einer Erwärmung dieses Drahts auf

450° nahm der kalt gemessene Widerstand um 1·5 % ab, so dass demnach auch im gezogenen Draht bei der Torsion Rissbildung eingetreten war, welche den Widerstand um 5 % vermehrt hatte.

Ein Versuch, die Wirkung der Orientierung der Kristallite von der Wirkung der Lockerung des Metalls auf Gleitflächen zu trennen.

Die Untersuchungen des vorigen Kapitels haben gezeigt, wie man die Risswirkung von der Wirkung der Orientierung der Kristallite und der auch vielleicht eintretenden Wirkung der Lockerung des Metalls auf Gleitflächen trennen kann. Sie konnten aber nicht entscheiden, ob die Orientierung der Kristallite allein, oder die Lockerung des Metalls auf Gleitflächen allein, oder ob Orientierung und Lockerung zugleich die Vergrösserung des spezifischen Widerstands beim Drahtziehen hervorrufen.

Um eine Entscheidung hierüber herbeizuführen, habe ich nach dem Vorschlage von G. Tammann[1]) Widerstandsmessungen an sehr dünnen Drähten vorgenommen. Wenn ein sehr dünner Draht aus gleichgerichteten Kristalliten, von denen jeder den Querschnitt des dünnen Drahts ausfüllt, besteht, so ist zu erwarten, dass beim Ziehen einer solchen Perlenschnur gleichgerichteter Kristallite die durch Gleitflächenbildung entstandenen Lamellen sich ineinander verschieben, ohne dass eine Umorientierung derselben eintritt. Sollte man auch in diesem Falle beim Erhitzen des gezogenen Drahts eine Widerstandsabnahme finden, so kann diese nur durch Verklebung der Lamellen, nicht aber durch Umorientierung der Kristallite bedingt sein. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, habe ich „harte" Drähte aus Gold von 0·05 mm Durchmesser, Silber von 0·03 mm Durchmesser und Kupfer von 0·025 mm Durchmesser untersucht.

Die mikroskopische Betrachtung dieser Drähte zeigte, dass auch bei gezogenen Drähten von so geringem Durchmesser noch ziemlich viele (ca. 50) Lamellen, welche nur wenig dünner sind als die in Drähten von 0·2 mm Durchmesser, den Querschnitt erfüllen. Nach einer Erwärmung des Drahts auf ca. 480° verkleben die Lamellen nicht zu einem grössern Kristalliten, sondern es entsteht im Draht ein Konglomerat ungeordneter Kristallite, welche ganz erheblich kleiner sind als die in dickern Drähten beobachteten. Die Vorbedingungen zur Entscheidung der Frage, ob die Widerstandsabnahme beim Erhitzen gezogener Drähte durch die Umorientierung oder durch die Lockerung

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 598 (1912).

des Metalls auf Gleitflächen hervorgerufen wird, waren also auch bei diesen dünnen Drähten nicht erfüllt, und die Entscheidung selbst konnte somit auch von den Widerstandsmessungen nicht erwartet werden.

Nach einer Erwärmung des gezogenen Drahts auf ca. 450° erfolgte eine Abnahme des Widerstands, deren Betrag bei Gold und Kupfer mit denen bei dickern Drähten gefundenen ziemlich übereinstimmt. Silber zeichnet sich merkwürdigerweise durch eine Widerstandsabnahme aus, welche erheblich grösser ist als die an dickern Drähten gemessene. Die prozentuale Widerstandsabnahme des gezogenen Drahts nach einer Erwärmung auf ca. 450° betrug

bei Golddraht:	Nr. 1 = 1·5%	
	Nr. 2 = 1·7	
bei Silberdraht:	Nr. 1 = 7·5	3—4% bei dickern Drähten
	Nr. 2 = 7·4	
bei Kupferdraht:	Nr. 1 = 3·6	
	Nr. 2 = 3·0	

Über den Temperaturkoeffizienten gezogener, tordierter und auf 500° erhitzter Drähte.

Der Temperaturkoeffizient gezogener und auf ca. 500° erhitzter Drähte ist von H. Gewecke[1]) an Kupfer, von M. Weber[2]) an Aluminiumbronzen bestimmt worden. Es wurde sowohl an Kupfer als auch an Aluminiumbronzen nachgewiesen, dass der Temperaturkoeffizient gezogener Drähte zwischen + 20 und + 50° kleiner ist als der von erhitzten — weichen — Drähten.

Dieses Resultat wurde von mir auch bei Gold, Silber und Nickel gefunden und konnte für Kupfer bestätigt werden. Ferner konnte gezeigt werden, dass zwischen dem Temperaturkoeffizienten tordierter und dem untordierter — weicher — Drähte keine wesentliche Differenz besteht.

Um die Vorstellungen möglichst an direkt beobachtete Grössen zu knüpfen, wurde bei den folgenden Versuchen nicht der numerische Wert des Temperaturkoeffizienten berechnet, sondern es wurden die Widerstände je zweier Drähte eines Metalls — eines gezogenen und eines auf ca. 500° erwärmten, bzw. eines tordierten und eines erwärmten — bei Zimmertemperatur durch geeignete Längenänderung gleichgemacht, und es wurde nunmehr untersucht, ob bei tiefern Temperaturen

[1]) Dissertation Darmstadt 1909.
[2]) Dissertation Berlin 1891.

zwischen den beiden ursprünglich gleichen Werten Differenzen auftraten. Da bei der Erwärmung des gezogenen Drahts auf 100°, ja schon auf 50°, dauernde Änderungen im Widerstand auftreten, so ist es nicht angängig, die Differenz der Temperaturkoeffizienten von hartem und weichem Draht durch Erwärmen auf Temperaturen über Zimmertemperatur zu bestimmen, sondern man muss die Untersuchungen bei Temperaturen unter Zimmertemperatur ausführen. Als Bad zu diesen Untersuchungen empfiehlt sich besonders flüssige Luft, wegen ihrer tiefen und konstanten Temperatur. Nachdem die Vorversuche ergeben hatten, dass die erwarteten Differenzen schon bei — 79° (Gemisch von fester Kohlensäure und Äther) deutlich hervortraten, wurden die Hauptversuche beim Siedepunkte der flüssigen Luft, — 190°, vorgenommen. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in Tabelle 33 wiedergegeben.

Tabelle 33.

Δw in % bezeichnet die prozentuale Abweichung des Widerstands des gezogenen Drahts vom Widerstande des „weichen“ Drahts.

Metall	Temperatur der Messung = 19·5°		Temperatur der Messung = — 190°	
	Ohm	Δw in %	Ohm	Δw in %
Gold:				
Nr. 1: gezogen	1·347	— 0·1	0·343	+ 8·9
„ 2: auf 480° erwärmt	1·349		0·315	
Silber:				
Nr. 1: gezogen	0·685	+ 0·2	0·204	+ 16·5
„ 2: auf 480° erwärmt	0·684		0·175	
Kupfer:				
Nr. 1: gezogen	0·942	+ 0·1	0·170	+ 15·6
„ 2: auf 450° erwärmt	0·941		0·147	
Nickel:				
Nr. 1: gezogen	2·894	+ 0·1	0·936	+ 10·0
„ 2: auf 600° erwärmt	2·892		0·852	

Zur Kontrolle wurden nun die gezogenen Drähte auf die Temperatur ihres minimalen Widerstands erwärmt und ihr Widerstand sodann mit dem der entsprechenden, schon weichen Drähte bei Zimmertemperatur gleich gemacht. Bei — 79° traten dann zwischen den entsprechenden Widerständen keine Differenzen mehr auf. In der gleichen Art und Weise, wie bei den gezogenen und weichen Drähten, wurden nun Widerstandsmessungen von tordierten und weichen Drähten bei Zimmertemperatur und bei — 190° vorgenommen. Diese sind in Tabelle 34 wiedergegeben.

Tabelle 34.

Metall	Temperatur der Messung = 18·0° Ohm	Δw in %	Temperatur der Messung = — 190° Ohm	Δw in %
Gold:				
Nr. 1: tordiert	4·737	— 0·1	1·915	— 3·1
„ 2: auf 480° erwärmt	4·742		1·976	
Silber:				
Nr. 1: tordiert	2·779	+ 0·1	0·732	— 0·9
„ 2: auf 480° erwärmt	2·777		0·739	
Kupfer:				
Nr. 1: tordiert	0·861	— 0·1	0·090	+ 1·0
„ 2: auf 450° erwärmt	0·862		0·089	
Nickel:				
Nr. 1: tordiert	7·457	— 0·1	1·796	— 1·7
„ 2: auf 600° erwärmt	7·463		1·820	

Aus den Tabellen 33 und 34 geht hervor, dass der Temperaturkoeffizient gezogener Drähte von Gold, Silber, Kupfer und Nickel kleiner ist als der Koeffizient der entsprechenden weichen Drähte, d. h., dass die Differenz zwischen dem spezifischen Widerstand eines gezogenen Drahts und dem minimalen spezifischen Widerstand mit abnehmender Temperatur stark zunimmt. Zwischen dem Temperaturkoeffizienten von tordierten und dem von weichen Drähten besteht kein wesentlicher Unterschied. Da der Temperaturkoeffizient des Widerstands vom Werte des Widerstands selbst unabhängig ist, so kann der kleinere Temperaturkoeffizient nur durch die lamellare Form der Kristallite oder durch die Orientierung der Lamellen bedingt sein. Wenn die Vergrösserung des spezifischen Widerstands beim Drahtziehen durch die Entstehung von Übergangswiderständen bei der Lockerung der Kristallite auf Gleitflächen allein hervorgerufen würde, so dürfte der gezogene Draht keinen kleinern Temperaturkoeffizienten haben wie der sogenannte weiche Draht. Aus der Tatsache, dass der Widerstand eines gezogenen Drahts, der aus parallel zur Drahtachse gerichteten Lamellen besteht, bei der Abkühlung langsamer abnimmt als der eines weichen Drahts, ist zu schliessen, dass der Widerstand einer Metallamelle in der Richtung der Gleitfläche bei der Abkühlung langsamer abnimmt, als in der Richtung senkrecht der Gleitflächen.

Über die Widerstandsänderungen gewalzter Platten beim Erwärmen und ihre Beziehungen zu den Widerstandsänderungen beim Erwärmen gezogener Drähte.

In einem gezogenen Drahte müssen die Gleitlinien, auf denen die Schiebung die geringste Kraft erfordert, parallel zur Zugrichtung liegen,

da die während des Ziehens wirkenden Kräfte zur Zugrichtung senkrecht stehen. Infolgedessen muss bei der Biegung des sogen. harten Drahts eine grössere Kraft angewandt werden, weil Gleitflächen höherer Kräfte zu erzeugen sind, als im Draht mit regelloser Kristallitenorientierung, da bei der Deformation zuerst die Gleitflächen kleinster Kräfte entstehen.

Zur Bestätigung dieser Vorstellungen habe ich in einem gezogenen, in einem auf 500° und in einem auf 800° erwärmten Kupferdraht von 1·7 mm Durchmesser die Lage der Gleitflächen, welche in ihm beim Überschreiten der unteren Elastizitätsgrenze auftreten und ihre untere Elastizitätsgrenze selbst festgestellt, indem ich diese Drähte unter dem Mikroskop bog. Die Stelle des Drahtes, an der die Biegung vor sich ging, war angeschliffen und poliert worden und wurde während der Beanspruchung mikroskopisch mit einer 90fachen Vergrösserung betrachtet. Im gezogenen Draht treten beim Überschreiten der unteren Elastizitätsgrenze zunächst die Lamellen aus der polierten Schlifffläche hervor. Bei weiterer Belastung entstehen in diesen Lamellen zwei zur Drahtachse symmetrische Scharen von Gleitlinien, welche mit dieser einen Winkel von ca. 20° einschliessen. Sowohl in dem auf 500°, als auch in dem auf 800° erwärmten Drahte treten schon bei einem Drittel der Belastung, die zur Überschreitung der unteren Elastizitätsgrenze des gezogenen Drahts nötig war, Gleitlinien in der Schlifffläche auf, erst senkrecht, bei weiterer Steigerung der Belastung in allen Richtungen zur wirkenden Kraft.

Die Kristallite des gezogenen Kupferdrahts sind demnach so orientiert, dass die Gleitflächen geringster Reibung mit der Drahtachse einen Winkel von ca. 20° einschliessen. Die Erwärmung des gezogenen Kupferdrahts auf 500° bringt eine Umorientierung der Kristallite mit sich, so dass bei der Beanspruchung des Drahts Gleitflächen geringster Reibung in allen Richtungen auftreten können.

Die Feststellung der Lage der Gleitflächen kleinster Kraft in einem Konglomerat von Kristalliten gibt uns ein Mittel an die Hand, eine Erscheinung zu erklären, welche von J. Bergmann[1]) gefunden wurde. J. Bergmann untersuchte den galvanischen Widerstand von gewalzten Platten aus Kupfer, Aluminium, Magnesium, Zink, Neusilber und Messing mit Hilfe von Induktionsströmen und fand, dass nach dem Erwärmen der Platten auf ca. 300° der Widerstand aller Platten um einen Betrag abgenommen hatte, der mit der Widerstandsabnahme, welche man beim Erwärmen entsprechender gezogener Drähte beobachtet hatte,

[1]) Wied. Ann. **36**, 783 (1889).

recht gut übereinstimmt. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Abnahme des Widerstands beim Erwärmen gewalzter Platten und gezogener Drähte von gleichen Metallen.

Tabelle 35.

Metall	Widerstandsabnahme (Mittelwerte) beim Erwärmen	
	Gewalzte Platten	Gezogene Drähte
Cu	2 %	3 %
Cu elektrolyt.	4	
Al	4·5	3·5
Zn	2	2
Neusilber	+ 0·1	— 0·2

In einer gewalzten Platte liegen die Gleitflächen kleinster Reibung alle parallel ihrer grössten Oberfläche, also parallel der Walzrichtung, und wenn die Induktionsströme, welche ebenfalls in dieser Richtung flossen, in der gewalzten Platte einen grössern Widerstand finden, als wenn nach der Erwärmung der Platten alle Gleitflächen verschwunden sind, und die Kristallite sich regellos gelagert haben, so bestätigt dies nur die Erfahrung, welche wir auch an gezogenen Drähten gemacht haben.

Nun beobachtet aber J. Bergmann[1]) auch an einer elektrolytisch niedergeschlagenen Kupferplatte, dass der Widerstand nach dem Erwärmen der Platte auf ca. 300° abgenommen hatte. Wenn diese Erscheinung unsern Anschauungen nicht widersprechen soll, so müssen in einer elektrolytisch hergestellten Kupferplatte die Kristallite orientiert sein, und zwar so liegen, dass die Hauptzahl ihrer Gleitflächen geringster Reibung der Kathode annähernd parallel ist. Aus dieser Bedingung geht notwendigerweise hervor, dass die untere Elastizitätsgrenze des Elektrolytkupfers bei Beanspruchung auf Druck senkrecht zur Kathode niedriger liegt, als in einer Richtung parallel zur Kathode.

Um diese Verhältnisse zu prüfen, versuchte ich, mit Hilfe der Hertzschen Kugelprobe nachzuweisen, dass die Festigkeit von elektrolytischem Kupfer senkrecht zur Kathode geringer ist als parallel zu dieser. Da aber die verwendeten Drucke zur Erzielung eines gut messbaren Kugelabdrucks im Kupferstück die obere Elastizitätsgrenze des Kupfers = 2700 kg/qcm schon überschritten, so konnten auch keine Differenzen in der Grösse des Kugelabdrucks in einer Fläche senkrecht zur Kathode und in einer Fläche parallel zur Kathode beobachtet wer-

[1]) Wied. Ann. **36**, 783 (1889).

den. Ich benutzte deshalb die von G. Tammann und O. Faust[1]) angegebene Methode zur Bestimmung der Elastizitätsgrenze von Metallen, indem ich einen Würfel aus Elektrolytkupfer[2]) (ca. 0·5 × 0·5 × 0·5 cm) sowohl senkrecht zur Kathode, als auch parallel hierzu in einer Materialprüfungsmaschine auf Druck beanspruchte und feststellte, bei welcher Belastung die ersten Gleitlinien auftraten. Bei der Belastung des Würfels senkrecht zur Kathode traten beim Überschreiten der untern Elastizitätsgrenze, welche bei ca. 380 kg/qcm, bei einer andern Probe bei 420 kg/qcm lag, zwei symmetrische Scharen von Gleitlinien auf, welche mit der Druckrichtung einen Winkel von ca. 70° einschlossen; bei weiterer Steigerung des Drucks konnten Gleitlinien in andern Richtungen nur vereinzelt wahrgenommen werden. Auf Tafel I, Nr. 4 ist das Photogramm eines in dieser Weise beanspruchten Kupferwürfels, 90fach vergrössert, wiedergegeben. Man sieht, dass die Kristallite, welche durch die Beanspruchung aus der Schlifffläche herausgepresst sind, in langen Nadeln senkrecht zur Kathode aufgewachsen sind. Jede dieser Nadeln ist durchsetzt mit einer Schar Gleitlinien, welche mit der Richtung des Wachstums des Kristallits einen Winkel von ca. 20° einschliesst. Bei der Beanspruchung zweier Kupferwürfel parallel zur Kathode oder, wie man nunmehr auch sagen kann, senkrecht zur Richtung des Wachstums, lag die untere Elastizitätsgrenze bei 533 kg/qcm, resp. 530 kg/qcm und die entstandenen Gleitlinien schlossen mit der Druckrichtung einen Winkel ein, welcher im allgemeinen kleiner als 45° war.

Auf Grund dieser Resultate über die Lage der Gleitflächen kleinster Kraft in elektrolytisch hergestellten Kupferstücken darf man sagen, dass die Widerstandsmessungen von J. Bergmann mit unsern Anschauungen über die Veränderung des Widerstands in einem Konglomerat von Kristalliten durchaus im Einklang stehen. In beiden Fällen nämlich liegt die Richtung der Gleitflächen kleinster Kraft annähernd parallel zu der Richtung des galvanischen Stroms, der bei den Widerstandsmessungen angewendet wurde. Da ferner die Widerstandsabnahme von gezogenen Kupferdrähten und bei Platten aus elektrolytischem Kupfer fast dieselbe ist, und in den Platten aus Elektrolytkupfer sich sicher viel weniger Gleitflächen befinden, als in dem gezogenen, harten Draht, so kann die Lockerung des Metalls, die bei der Bildung von Gleitflächen eintritt, keinen merklichen Einfluss auf den Widerstand ausüben.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 110 (1910).

[2]) Die deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt stellte dem Institut geeignete Platten aus Elektrolytkupfer in liebenswürdiger Weise zur Verfügung.

Vorübergehende Widerstandsänderungen.

Vorübergehende Widerstandsänderungen beobachtet man an Drähten bei ihrer Beanspruchung durch Torsion[1]) oder Dehnung[2]), vorausgesetzt, dass bei der Beanspruchung die untere Elastizitätsgrenze des Metalls nicht überschritten wird; ferner bei der Kompression[3]) von Drähten (und metallisch leitenden Kristallen) durch hydrostatischen Druck. Die Widerstandsänderungen sind pro Einheit der Belastung (kg/qcm) sehr klein (ca. 0·00001 %), und soweit die Belastung einheitlich definiert werden kann — wie bei der Dehnung oder Kompression — eine eindeutige, reversible Funktion der Belastung. Eine vorübergehende Dilatation eines reinen Metalls hat eine Widerstandszunahme, eine Kompression, eine Abnahme des Widerstands zur Folge. Beide Widerstandsänderungen sind im grossen und ganzen als entgegengesetzt gleich anzusehen. Dieses soll die folgende Zusammenstellung veranschaulichen.

Tabelle 36.

E. Lisell.		*H. Tomlinson.*	
Prozent. Widerstandsänderung pro 1 kg/qcm		Prozent. Widerstandsänderung pro 1 kg/qcm	
Kompression durch hydrostatischen Druck		Dilatation durch Zug	
Pb	$-14{\cdot}4 \,.\, 10^{-6}$	*Pb*	$+17{\cdot}3 \,.\, 10^{-6}$
Zn	— 6·1 „	*Zn*	+ 4·4 „
Ag	— 3·5 „	*Ag*	+ 4·2 „
Cu	— 1·8 „	*Cu*	+ 2·3 „
Pt	— 1·8 „	*Pt*	+ 2·3 „
Ni	— 1·4 „	(*Ni*	— 3·2 „)

Tabelle 36 wird durch einen Versuch ergänzt, der im Auftrage von Sir William Thomson von A. Witkowski[4]) ausgeführt wurde, und der den vorübergehenden Einfluss elastischer Beanspruchung auf den spezifischen Widerstand von Metallen sowohl für Kompression, als auch für Dilatation, in eigenartiger Weise veranschaulicht.

[1]) C. de Szilly: Math.-Naturw. Berichte aus Ungarn **16**, 289 (1898); N. F. Smith, Phys. Rev. **28**, 429 (1909).

[2]) H. Tomlinson, Proc. Roy. Soc. London **37**, 386 (1885). Die Widerstandsänderungen von Drähten aus: Platin, Silber, Kupfer, Eisen, Aluminium, Blei, Zink, Zinn bestehen in einer Zunahme des Widerstands, welche im allgemeinen der dehnenden Kraft proportional ist. Bei Drähten aus Nickel und Kobalt, in ganz schwachem Masse auch bei Eisendrähten, tritt bei geringer Belastung zunächst eine Abnahme des Widerstands ein, welche sich bei stärkerer Belastung in eine Zunahme umkehrt.

[3]) E. Lisell, Dissertation, Upsala, 1902; W. E. Williams, Phil. Mag. [6] **13**, 635 (1907); B. Beckmann, Upsala, Universität, Arsskrift, 1911.

[4]) Wied. Ann. **16**, 161 (1882); Proc. Roy. Soc. Edinb. **30**, 413 (1881).

Ein elektrischer Strom wird der Länge nach durch eine Messingröhre von kreisförmigem Querschnitt geleitet, in deren Innern und mitten auf der Achse ein kleiner Magnet frei um die Vertikale drehbar aufgehängt ist. Die magnetische Achse wird senkrecht zur Achse der Röhre eingestellt. Der Strom in der Röhrenwandung übt keine Kraft auf den Magnet aus. Wird aber der Röhre eine temporäre Torsion erteilt, so bemerkt man eine Ablenkung der Magnetnadel, welche anzeigt, dass der Strom die Messingröhre in einem der Torsion entgegengesetzten Sinne schraubenartig umkreist. Dieser Verlauf der Stromlinien soll mit Hilfe der folgenden Figur (Nr. 15) erklärt werden.

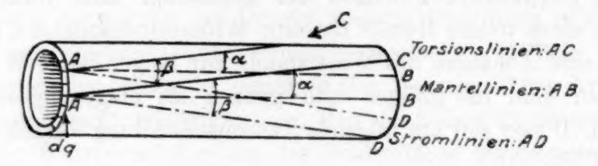


Fig. 15.

In der untordierten Röhre läuft die Elektrizität, da der spezifische Widerstand in allen Teilen der Röhre gleich ist, auf dem kürzesten Wege, welcher durch die Mantellinien $\overline{AB}$ charakterisiert ist, durch die Röhre. Die Mantellinien werden durch die Torsion in die Schraubenlinien $\overline{AC}$ verdreht und hierdurch gleichzeitig verlängert. Nach den Tomlinsonschen Versuchen nimmt durch diese Dilatation der Widerstand längs der Linien AC zu. In der nunmehr tordierten Röhre werden die Stromlinien wiederum so verlaufen, dass ihr absoluter Widerstand ein Minimum ist, und sie müssen demgemäss die Schraubenlinien AC, deren absoluter Widerstand also sicher zugenommen hat, unter einem gewissen Winkel: $\beta = D\widehat{A}C$ schneiden. Dieser Winkel β muss bei den Versuchen von A. Witkowski grösser gewesen sein als der Torsionswinkel $\alpha = B\widehat{A}C$, denn sonst könnten die Stromlinien die Röhre nicht in einem der Torsion entgegengesetzten Sinne durchlaufen, wie es die Ablenkung der Magnetnadel zeigte. Aus dieser Bedingung kann man aber für die Werte des spezifischen Widerstands in verschiedenen Richtungen der Röhre die folgenden Beziehungen aufstellen. Bezeichnet:

σ_{AB} den spez. Widerstand in der Richtung AB,
σ_{AC} " " " " " " AC,
σ_{AD} " " " " " " AD,
dq ein Querschnittselement der Röhre,

so gelten für den absoluten Widerstand der Röhre, falls die Strom-

linien die Richtungen AC, AB oder AD einschlagen, die folgenden Ungleichungen:

$$\left[\frac{\sigma_{AC} \cdot \overline{AC}}{\Sigma dq}\right] > \left[\frac{\sigma_{AB} \cdot \overline{AB}}{\Sigma dq}\right] > \left[\frac{\sigma_{AD} \cdot \overline{AD}}{\Sigma dq}\right],$$

$$\sigma_{AC} \cdot \overline{AC} > \sigma_{AB} \cdot \overline{AB} > \sigma_{AD} \cdot \overline{AD}$$

und da: $\overline{AD} > \overline{AB}$,

so folgt: $\sigma_{AB} > \sigma_{AD}$.

Diese Beziehungen sind schon von A. Witkowski gefunden, jedoch in ganz anderer Form unter grösserem mathematischen Aufwand dargestellt worden. Es geht hieraus hervor, dass der spezifische Widerstand in der Richtung, in der das Metall komprimiert wird, eine Abnahme, und in der Richtung, in der es dilatiert wird, eine Zunahme erfährt, ein Resultat, welches mit den in Tabelle 36 verglichenen Beobachtungen von E. Lisell und H. Tomlinson in vollem Einvernehmen steht.

Das für die vorliegenden Untersuchungen wesentliche Resultat, welches sich aus den Beobachtungen von E. Lisell, W. E. Williams und B. Beckmanns ergibt, besteht darin, dass die Widerstandsänderungen eines Drahts bei der Kompression ausschliesslich reversibel sind, dass also keine, bei Atmosphärendruck bleibende Veränderungen gefunden wurden, obwohl der Druck bei den genannten Untersuchungen einen Betrag erreichte, welcher höher war als die untere und auch obere Elastizitätsgrenze der Metalle, wie man sie für einseitige Beanspruchung feststellte. Hierüber soll die folgende Tabelle 37 Aufschluss geben.

Tabelle 37.

Metall	Ausschliesslich reversible Widerstandsänderungen wurden beobachtet bis zu hydrostatischen Drucken von	Untere und obere Elastizitätsgrenze [1]) des Metalls bei einseitiger Beanspruchung in kg/qcm	
Au	2600 kg/qcm	49	ca. 300 (Druck)
Ag	2800 „	86	< 2800 „
Cu	2920 „	203	2780 „
Ni	2870 „	788	5570 (Zug)
Al	600 „	283	600 (Druck)
Pb	2800 „	25	102 „

Wenn darum die bleibende Widerstandszunahme, welche das Drahtziehen begleitet, durch Bildung einer neuen Phase des Metalls unter höherem Druck entstehen sollte, so ist nicht einzusehen, weshalb bei der Kompression eines Drahts, deren Betrag die obere Elastizitätsgrenze

[1]) Siehe S. 497.

überschreitet, nicht ebenfalls die neue Phase und entsprechende, bleibende Widerstandsänderungen entstehen sollten. Nun treten aber solche Widerstandsänderungen nicht ein, und mikroskopische Untersuchungen[1]) haben gezeigt, dass in Metallen bis zu hydrostatischen Drucken von 3000 Atm. überhaupt keine Veränderungen der Kristallstruktur vor sich gehen. Die Annahme einer neuen Phase, welche bei der Bearbeitung, speziell beim Drahtziehen entstehen und die Eigenschaftsänderungen der Metalle erklären soll, ist also auch aus diesen Gründen abzulehnen.

Dagegen hat uns die Erfahrung gelehrt, dass beim Drahtziehen eine Zerteilung der Kristallite auf Gleitflächen vor sich geht, und dass die so entstehenden Lamellen so orientiert werden, dass sie parallel zur Drahtachse liegen. Aus den vorliegenden Versuchen kann man dann wohl mit grosser Sicherheit den Schluss ziehen, dass durch diese Orientierung die Achse schlechtester Leitfähigkeit der Metallamellen mit der Drahtachse zusammenfällt, und dass hierdurch die Widerstandszunahme beim Drahtziehen bedingt ist.

Zusammenfassung.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit, welche sich mit bleibenden Widerstandsänderungen von Drähten aus Gold, Silber, Kupfer, Nickel und Eisen befasst hat, lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Der Widerstand von gezogenen Drähten aus Gold, Silber und Kupfer fällt bei einer konstanten Temperatur um so schneller ab, je höher diese Temperatur ist, erreicht aber bald einen konstanten Wert. Bei Benutzung des gleichen Drahts wiederholt sich dieses Abklingen der Widerstandsabnahme, beginnend bei einer Temperatur von ca. 100° bis zu einer Temperatur von ca. 300° immer von neuem. Bei höhern Temperaturen tritt eine Zunahme des Widerstands ein. Diese Zunahme liegt bei Gold bei ca. 300°, bei Silber und Kupfer bei ca. 400°.

2. Bei sukzessiver Erwärmung und einer Erwärmungsdauer von 3 Minuten nimmt der kalt gemessene Widerstand von gezogenen Drähten, unabhängig vom Drahtdurchmesser bei einer bestimmten Temperatur ein Minimum an, welche für Gold bei ca. 480°, bei Silber ebenfalls bei ca. 480° und bei Kupfer bei ca. 450° liegt. Die Temperatur des Minimums ist für Gold, Silber und Kupfer zugleich die Temperatur, bei welcher die grobe Rekristallisation der Kristallite einsetzt, wodurch sich Lücken im Draht bilden, welche den Widerstand erhöhen. Bei Nickel

[1]) G. Tammann, Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Math.-phys. Klasse. März 1911; G. Tammann u. O. Faust, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 108 (1910).

fällt der kalt gemessene Widerstand nach einer Erwärmung auf ca. 550° auf einen Minimalwert, der bei weiterer Temperatursteigerung über ein Temperaturintervall von ca. 300° konstant bleibt. Der kalt gemessene Widerstand von Eisendrähten erreicht nach einer Erwärmung auf ca. 600° ein Minimum. Bei weiterer Temperatursteigerung treten chemische Änderungen im Eisen auf, welche den Widerstand des Drahts wieder vergrössern.

3. Beim Ziehen eines Drahts entstehen durch Verschiebung der Kristallite auf Gleitflächen Lamellen, welche in der Drahtachse orientiert sind, gleichzeitig tritt eine Erhöhung des spezifischen Widerstands ein. Beim Erwärmen des gezogenen Drahts auf die Temperatur seines minimalen Widerstands verschwinden im Draht die orientierten Lamellen und werden durch kleine, ungeordnete Kristallite ersetzt; hierbei sinkt der spezifische Widerstand wieder auf den Betrag, den er vor dem Drahtziehen besass.

4. Bei starkem Tordieren oder Biegen wird der Widerstand eines Drahts durch Risse, welche sich zwischen den einzelnen Kristalliten bilden, vergrössert. Die Wirkung der Rissbildung auf den Widerstand wird durch Erwärmung des Drahts nicht beseitigt.

5. Mit sinkender Temperatur nimmt der Widerstand eines aus in der Drahtachse orientierten Lamellen bestehenden Drahts in Richtung der Lamellen langsamer ab, als in einer Richtung senkrecht dazu.

6. Der grössere spezifische Widerstand gezogener Drähte ist im wesentlichen durch Orientierung der Kristallamellen in Richtung ihrer schlechtesten Leitfähigkeit bedingt. Die Lockerung des Metalls auf Gleitflächen beim Entstehen der Lamellen hat keinen nachweisbaren Einfluss auf den spezifischen Widerstand.

7. Dauernde Widerstandsänderungen treten dann und nur dann auf, wenn bleibende Veränderungen in der Kristallstruktur des Metalls vor sich gehen. Die Annahme, dass bei der Bearbeitung des Metalls eine neue Phase entsteht, ist auch auf Grund der vorliegenden Widerstandsmessungen abzulehnen.

Zum Schluss möchte ich mir erlauben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Tammann, für die Anregung zu dieser Arbeit und den mir stets freundlich gewährten Rat meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Die Änderung des Brechungsindex mit der Temperatur. III[1]).

Von

K. George Falk[2]).

(Eingegangen am 23. 10. 12.)

Die Brechungsindices für eine Anzahl organischer Flüssigkeiten sind für die Natrium- und drei Wasserstofflinien des Spektrums bei Temperaturen zwischen 15 und 80° gemessen und die Ergebnisse in den beiden frühern Abhandlungen[3]) mitgeteilt worden. Dieselben wurden im Zusammenhang mit den drei Ausdrücken für das Brechungsvermögen:

$$(1)\quad \frac{(n^2-1)}{d},\qquad (2)\quad \frac{(n-1)}{d}\qquad \text{und}\qquad (3)\quad \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)\,d}$$

kurz erörtert, und es wurde darauf hingewiesen, dass mit zunehmender Temperatur (1) abnehmende Werte, (2) in manchen Fällen zu-, in andern abnehmende Werte, und (3) zunehmende Werte für nicht-tautomere Substanzen lieferte. Die aus dem Ausdruck 3 erhaltenen Resultate (multipliziert mit dem Molekulargewicht der untersuchten Substanz) wurden mit den aus den Brühlschen Konstanten für die Atomrefraktionen berechneten Werten verglichen.

Neuerdings hat Eisenlohr[4]) auf Veranlassung von Prof. Auwers genauere Werte für die Atomrefraktionen bestimmt, indem er die besten zur Verfügung stehenden Zahlen benutzte und sie auf Grund eigener Versuche ergänzte und vervollständigte. Diese Werte werden hier zu einem sorgfältigern Vergleich mit den innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs experimentell bestimmten Brechungen benutzt werden.

Die Art, auf welche die in den ersten beiden Abhandlungen an-

---

[1]) Vorgelegt dem 8. Internationalen Kongress für angewandte Chemie, New York (1912).

[2]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 86, 806 (1909).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 585 (1910).

gegebenen experimentellen Daten erhalten worden sind, mag nochmals kurz geschildert werden. Es wurde ein Pulfrichsches Refraktometer mit Heisswassermantel usw. benutzt, und die Brechungsexponenten wurden für die vier Linien (drei Wasserstoff- α, β, γ und eine Natrium-D-Linie) bei 27 bis 47 Temperaturen zwischen 15 und 80° für jeden Stoff gemessen. Die Brechungsindices für jede Linie aufgetragen gegen die Temperaturen deuteten auf geradlinige Funktionen, für die die Gleichungen berechnet wurden. Die hier anzuführenden Resultate sind aus diesen Gleichungen (oder graphischen Darstellungen) entnommen, da auf diese Weise zufällige Irrtümer weitgehend eliminiert werden. Für die Dichten, in jedem Falle bezogen auf die Dichte von Wasser bei 4°, genügten ungefähr sechs Messungen für jede Substanz in dem gleichen Temperaturbereich zur Berechnung einer Gleichung (einer geraden Linie) für die Beziehung zwischen Dichte und Temperatur.

Die zu erörternden Substanzen enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und kein konjugiertes System von Doppelbindungen. Sie umfassen einen Kohlenwasserstoff, einen Alkohol, eine Säure, ein Keton und drei Ester[1]).

Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit denjenigen, die unter Benutzung der Atomrefraktionen und -dispersionen von Eisenlohr berechnet worden sind, ist in Tabelle 1 durchgeführt. Kolonne 1 enthält den Namen der Substanz, ihre empirische Formel und die Spektrallinie, für die die molekularen Refraktionen und Dispersionen in den folgenden Kolonnen angegeben sind. Kolonne 2 enthält die mit Hilfe der Atomrefraktionen und -dispersionen berechneten Werte, die Kolonnen 3 und 4 die bei 20, bzw. 80° experimentell gefundenen Werte. In Kolonne 5 finden sich die prozentuellen Abweichungen der experimentellen Werte bei 20° von den berechneten, und in Kolonne 6 die prozentuellen Abweichungen der experimentellen Werte bei 80° von den berechneten (bei 20°). Kolonnen 7 und 8 zeigen die numerischen Differenzen zwischen den (in Kolonnen 3 und 4 angegebenen) bei 20, bzw. 80° gefundenen Molekularrefraktionen und entsprechenden berechneten Molekularrefraktionen (Kolonne 2).

Bei der Betrachtung der in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse werden die prozentuellen Unterschiede und dann die numerischen Unterschiede zwischen den berechneten und beobachteten Resultaten

[1]) Die Benzolringe enthaltenden Stoffe, für die in den ersten beiden Abhandlungen Resultate angegeben worden sind, sind hier nicht mit eingeschlossen, im Hinblick auf das von Eisenlohr (Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 129 (1912) in Aussicht gestellte eingehendere Studium des Benzols und seiner Substitutionsprodukte.

Tabelle 1.

Vergleich der experimentellen und berechneten Werte für die Molekularrefraktionen und -dispersionen.

		ber. 20°	gef. 20°	gef. 80°	$\frac{\text{gef. }20^\circ - \text{ber. }20^\circ}{\text{ber. }20^\circ} \cdot 100$	$\frac{\text{gef. }80^\circ - \text{ber. }20^\circ}{\text{ber. }20^\circ} \cdot 100$	gef. 20° — ber. 20°	gef. 80° — ber. 20°
Diisoamyl ($C_{10}H_{22}$)	M_α	48·15	48·29	48·57	0·29	0·87	0·14	0·42
	M_D	48·38	48·51	48·81	0·27	0·89	0·13	0·43
	M_β	48·91	49·05	49·34	0·29	0·88	0·14	0·43
	M_γ	49·34	49·51	49·82	0·34	0·97	0·17	0·48
	$M_\beta - M_\alpha$	0·76	0·76	0·76	0	0	0	0
	$M_\gamma - M_\alpha$	1·20	1·22	1·25	1·7	4·2	0·02	0·05
***n*-Heptylalkohol** ($C_7H_{16}O$)	M_α	35·89	35·90	36·07	0·03	0·50	0·01	0·18
	M_D	36·05	36·05	36·27	0	0·61	0	0·22
	M_β	36·44	36·43	36·61	— 0·03	0·47	— 0·01	0·17
	M_γ	36·76	36·77	36·95	0·03	0·52	0·01	0·19
	$M_\beta - M_\alpha$	0·55	0·53	0·54	3·6	— 1·8	— 0·02	— 0·01
	$M_\gamma - M_\alpha$	0·87	0·87	0·88	0	1·2	0	0·01
***n*-Buttersäure** ($C_4H_8O_2$)	M_α	22·10	22·09	22·27	— 0·05	0·77	— 0·01	0·17
	M_D	22·21	22·18	22·39	— 0·14	0·81	— 0·03	0·18
	M_β	22·45	22·42	22·63	— 0·14	0·80	— 0·03	0·18
	M_γ	22·65	22·63	22·84	— 0·09	0·84	— 0·02	0·19
	$M_\beta - M_\alpha$	0·35	0·33	0·36	— 5·7	2·9	— 0·02	0·01
	$M_\gamma - M_\alpha$	0·55	0·55	0·57	0	3·6	0	0·02
Methylhexylketon ($C_8H_{16}O$)	M_α	38·97	39·07	39·37	0·26	1·03	0·10	0·40
	M_D	39·16	39·23	39·55	0·18	1·00	0·07	0·39
	M_β	39·59	39·67	40·02	0·20	1·09	0·08	0·43
	M_γ	39·95	40·05	40·40	0·25	1·13	0·10	0·45
	$M_\beta - M_\alpha$	0·63	0·60	0·64	— 4·8	1·6	— 0·03	0·01
	$M_\gamma - M_\alpha$	0·99	0·99	1·03	0	4·0	0	0·04
Isobutylacetat ($C_6H_{12}O_2$)	M_α	31·41	31·56	31·80	0·48	1·24	0·15	0·39
	M_D	31·56	31·69	31·95	0·41	1·24	0·13	0·39
	M_β	31·90	32·03	32·30	0·41	1·25	0·13	0·40
	M_γ	32·19	32·35	32·59	0·50	1·24	0·16	0·40
	$M_\beta - M_\alpha$	0·50	0·48	0·50	— 4·0	0	— 0·02	0
	$M_\gamma - M_\alpha$	0·78	0·79	0·79	1·3	1·3	0·01	0·01
Äthyl-*n*-butyrat ($C_6H_{12}O_2$)	M_α	31·41	31·35	31·59	— 0·19	0·57	— 0·06	0·18
	M_D	31·56	31·49	31·73	— 0·22	0·54	— 0·07	0·17
	M_β	31·90	31·81	32·09	— 0·28	0·60	— 0·09	0·19
	M_γ	32·19	32·11	32·38	— 0·25	0·59	— 0·08	0·19
	$M_\beta - M_\alpha$	0·50	0·47	0·50	— 6·0	0	— 0·03	0
	$M_\gamma - M_\alpha$	0·78	0·77	0·79	— 1·3	1·3	— 0·01	0·01
Isoamylacetat ($C_7H_{14}O_2$)	M_α	36·01	36·15	36·36	0·39	0·97	0·14	0·35
	M_D	36·18	36·29	36·56	0·30	1·05	0·11	0·38
	M_β	36·57	36·69	36·94	0·33	1·01	0·12	0·37
	M_γ	36·90	37·03	37·30	0·35	1·08	0·13	0·40
	$M_\beta - M_\alpha$	0·57	0·55	0·57	— 3·5	0	— 0·02	0
	$M_\gamma - M_\alpha$	0·89	0·89	0·94	0	5·6	0	0·05

zuerst für die molekularen Brechungen und dann für die molekularen Dispersionen erörtert werden.

Bei 20° ist die grösste Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Ergebnissen für die Molekularrefraktionen 0·50% (M_γ für Isobutylacetat). Die Übereinstimmung zwischen den beiden Reihen ist nahezu vollkommen für *n*-Heptylalkohol. Die experimentellen Werte sind kleiner als die berechneten bei zwei Stoffen (*n*-Buttersäure, 0·1% und Äthyl-*n*-butyrat, 0·2—0·3%) und grösser bei vier Stoffen (Diisoamyl 0·3%, Methylhexylketon 0·2—0·25%, Isobutylacetat 0·4—0·5% und Isoamylacetat 0·3—0·4%). Es ist von Interesse, für die drei Ester festzustellen, dass die Werte für die beiden Isomeren in entgegengesetzten Richtungen von dem berechneten Ergebnis abweichen, während die beiden (homologen) Essigsäureester nach der gleichen Richtung abweichen.

Bei 80° sind die experimentellen Werte durchweg grösser als die (für 20°) berechneten, wobei die Unterschiede zwischen 0·47 und 1·25% liegen. Die relativen Differenzen für die experimentellen 20- und 80°-Werte sind vielleicht von grösserer Bedeutung. Die durchschnittliche Änderung für die sieben Stoffe beträgt 0.74% des berechneten Wertes (variierend von 0·52% für *n*-Heptylalkohol bis 0·91% für *n*-Buttersäure). Die kleinste Änderung für die Temperaturdifferenz (0·47% für M_α bei *n*-Heptylalkohol) ist mit einer Ausnahme (0·50% für M_β bei Isobutylacetat) grösser als der grösste Unterschied zwischen den experimentellen und berechneten Ergebnissen bei 20°.

Bei 20° bewegen sich die numerischen Abweichungen zwischen den experimentellen und berechneten Ergebnissen für die Molekularrefraktionen von —0·09 und 0·17, mit einem Mittelwert von 0·06 für alle Substanzen. Bei 80° liegen die numerischen Abweichungen zwischen 0·17 und 0·48, mit einem Mittelwert von 0·31. Der mittlere Unterschied zwischen den Mitteln für die Temperaturdifferenz von 60° beträgt daher 0·25.

Die prozentuellen Unterschiede zwischen den experimentellen und den berechneten Werten für die Molekulardispersionen $M_\beta - M_\alpha$ liegen zwischen 0 und —6·0%, Mittel —3·9% bei 20°, und —1·8 bis 2·9%, Mittel 0·4% bei 80°. Die Unterschiede zwischen den experimentellen Resultaten für $M_\gamma - M_\alpha$ bei 20° bewegen sich von —1·3 bis 1·7%, Mittel 0·2%, und bei 80° von 1·2 bis 5·6%, Mittel 3·0%. Die numerischen Unterschiede sind vielleicht geeigneter zum Vergleich. Für $M_\beta - M_\alpha$ bei 20° ist der grösste Unterschied —0·03 (Mittel —0·02), bei 80° +0·01 (Mittel 0·001). Für $M_\gamma - M_\alpha$ bei 20° ist die grösste Differenz +0·02 (Mittel 0·003), bei 80° +0·05 (Mittel 0·027).

Wenn wir die angegebenen Resultate zusammenfassen, so wird man sehen, dass bei 20° ein kleiner und in den meisten Fällen zu vernachlässigender Unterschied zwischen den experimentellen und den berechneten Werten der Molekularrefraktion besteht. Dieser Unterschied ist grösser für die bei 80° bestimmten Molekularrefraktionen, wenn sie mit den für 20° berechneten Werten verglichen werden, aber die Differenz liegt immer in derselben Richtung und variiert nicht erheblich in der Grösse. Es zeigt sich daher, dass die Bestimmung der Molekularrefraktion bei höhern als der gewöhnlichen Temperatur für die Ermittlung der chemischen Struktur ebenso nützliche Resultate liefern wird, wie die bei Zimmertemperatur ausgeführte, wenn die kleine aber (mehr oder weniger) regelmässige Zunahme des Brechungsvermögens mit der Temperatur in Rücksicht gezogen wird. Die Berechnung der Temperaturkoeffizienten für die Atomrefraktionskonstanten von Eisenlohr wird zweifellos von Wert sein, indessen sind die augenblicklich zu Verfügung stehenden Daten nicht genügend an Umfang und Genauigkeit, um hierfür eine Gewähr zu bieten. Für die Molekulardispersionen ist die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Werten für $M_\beta - M_\alpha$ bei 20° schlecht. Die experimentellen Werte für 80° stimmen viel besser mit den berechneten überein. Für $M_\gamma - M_\alpha$ besteht sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Gruppen bei 20°, während bei 80° die experimentellen Werte eine Erhöhung zeigen. Bei der Verwendung der molekularen Dispersionen bei verschiedenen Temperaturen muss diese Zunahme mit steigender Temperatur berücksichtigt werden.

Das Studium der Änderung des Brechungskoeffizienten mit der Temperatur wurde anfänglich zum Zweck der Untersuchung tautomerer Substanzen unternommen. Die Isolation der beiden Formen des Acetessigesters[1]) und die wahrscheinliche Isolierung der verschiedenen Formen des Acetylacetons[2]) macht die weitere Verfolgung dieses Teils des Gegenstands überflüssig[3]). Die in der ersten Abhandlung für diese Stoffe angegebenen Resultate werden daher nicht weiter erörtert werden.

Wir wollen eine andere Seite des Gegenstands aufgreifen. Da der Lorentz-Lorenzsche Ausdruck für die Molekularrefraktion für verschiedene Temperaturen keine konstanten Werte liefert, sind verschieden

---

[1]) Knorr, Rothe u. Averbeck, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1138 (1911).

[2]) Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2771 (1911).

[3]) Vgl. die Arbeiten von K. H. Meyer, Lieb. Ann. **380**, 212 (1911); Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3514—42 (1911); **45**, 963 (1912) und Hantzsch, daselbst **45**, 559 (1912) nach dieser Richtung.

modifizierte Formeln angegeben worden. Der Ausdruck $\frac{(n^2-1)}{(n^2+a)d}$, der sich unter gewissen Voraussetzungen aus der Maclaurinschen Dispersionsformel[1]) für durchsichtige Medien ableiten lässt, und worin a hinsichtlich seines Wertes „von dem Einfluss der Elektronen in der unmittelbaren Nachbarschaft des Punkts, wo die Störung betrachtet wird," abhängt, wurde in der zweiten Abhandlung erwähnt; und die Mittelwerte von a, die in dem obigen Ausdruck konstante Werte liefern, sind dort tabelliert worden. Die Werte von a für jede Linie der sieben in dieser Abhandlung erörterten Substanzen, welche Zahlen, wenn sie im obigen Ausdruck substituiert werden, einen konstanten Wert für den Temperaturbereich von 20 bis 80° für jene Linie liefern, sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2.

Werte von a im Ausdruck $\frac{(n^2-1)}{(n^2+a)d}$.

	α	D	β	γ
Diisoamyl	3·9	3·8	3·6	4·0
n-Heptylalkohol	3·7	4·6	3·7	3·9
n-Buttersäure	5·7	6·6	6·9	6·6
Methylhexylketon	5·2	5·7	5·7	5·3
Isobutylacetat	4·5	4·7	4·4	4·3
Äthyl-*n*-butyrat	4·4	4·3	4·7	4·5
Isoamylacetat	3·9	4·3	4·2	3·5

Die Werte von a bewegen sich, wie man sieht, von 3·6 bis 6·9. Die einzige deutlich sich offenbarende Regelmässigkeit ist die gute Übereinstimmung zwischen den Werten von a für die isomeren Ester Isobutylacetat und Äthyl-*n*-butyrat. Der verhältnismässig grosse Wert von a im Vergleich zu dem entsprechenden Glied des Lorentz-Lorenzschen Ausdrucks ist von Interesse.

[1]) On Optical Dispersion Formulae (Über optische Dispersionsformeln), Proc. Roy. Soc. A. **81**, 367 (1908).

New York, Harriman Research Laboratory, Roosevelt Hospital.

Zur Kinetik der Ammoniumsalze.

Erwiderung an die Herren Wedekind und Paschke.

Von

Hans von Halban.

(Eingegangen am 2. 2. 13.)

Die Redaktion hat mir mit Zustimmung der Herren Wedekind und Paschke die Korrektur ihrer im letzten Heft dieser Zeitschrift erschienenen Publikation zur Verfügung gestellt.

Da sich die Verfasser jetzt in allen Punkten, wo sachliche Meinungsverschiedenheiten bestanden, den von mir vertretenen Ansichten angeschlossen oder genähert haben, mag die Art, wie sie diese Meinungsverschiedenheiten darstellen, unerörtert bleiben. Wer die betreffenden Publikationen vergleicht, wird sich leicht selbst ein Urteil darüber bilden.

Nur in bezug auf meine Aufklärung des Einflusses inaktiver, stabiler Salze auf die Geschwindigkeit der Drehungsabnahme aktiver, zerfallender Salze sehe ich mich genötigt, den Sachverhalt hier klarzustellen.

Die Herren Wedekind und Paschke sahen in dem erwähnten Einfluss einen Beweis dafür, dass die Dissoziation der Doppelmole eines teilweise associierten Salzes durch ein gleichioniges Salz zurückgedrängt werde.

Ich zeigte nun, dass diese Auffassung, welche übrigens von den Verfassern durchaus nicht als vorläufige bezeichnet wurde, aus theoretischen Gründen völlig unhaltbar sei[1]). Es war also eine neue Erklärung notwendig. Ich gab eine solche und bewies ihre Richtigkeit durch neue Versuche.

Das mag den Herren Wedekind und Paschke unangenehm sein, es berechtigt sie aber nicht, gegen meine Arbeit „energisch Protest zu erheben", und sie als „durchaus unzulässigen Eingriff" und „ungewöhnliches Vorgehen" zu bezeichnen, denn das Recht, Unrichtiges zu publizieren, ohne widerlegt werden zu dürfen, kann man sich nun einmal nicht reservieren[2]).

[1]) Diese für die Angelegenheit durchaus nicht unwesentliche Tatsache, dass ihre Erklärung a priori unmöglich war, lassen die Herren Wedekind und Paschke bei ihrem Protest völlig ausser Betracht.

[2]) Den Standpunkt der Verf., dass eine solche Widerlegung erst nach sehr

„Durchaus unzulässig“ und „ungewöhnlich“ ist vielmehr das Vorgehen der Verf. in der Angelegenheit des Herrn Dauge.

Herr Dauge hat im „Frühjahr 1910 die Fortsetzung der Versuche (des Herrn Paschke) übernommen“. Meine Arbeit erschien im Oktober 1911. Wäre Herr Dauge bis dahin zu demselben Ergebnis gelangt, wie ich — die dazu notwendigen Versuche nehmen einige Tage in Anspruch —, so hätte er seine Rechte, wie allgemein üblich, durch sofortige Publikation geltend machen können. Daraus, dass er das nicht getan hat, geht hervor, dass er damals noch immer die von Wedekind und Paschke gegebene Erklärung für richtig hielt und sich erst nachher durch Wiederholung meiner Versuche von der Richtigkeit meiner Erklärung überzeugte. Es ist unter diesen Umständen durchaus unzulässig, wenn die Herren Wedekind und Paschke nun ein Jahr nach dem Erscheinen meiner Arbeit sagen, Herr Dauge sei „auch zu dem Resultat gekommen, dass . . .“ und ich hätte ihm „das hauptsächliche Ergebnis seiner Versuche (nämlich die Widerlegung der von Wedekind und Paschke gegebenen Erklärung!) vorweggenommen“.

Dass Herr Wedekind nun, nachdem ich das Wesentliche der Erscheinung aufgeklärt habe, die Versuche variiert und fortsetzt, ist mir gleichgültig, dass er sich aber diese Fortsetzung „ausdrücklich vorbehält“, geht denn doch zu weit.

Was nun die Frage nach der Grösse des Temperaturkoeffizienten der Bildungsgeschwindigkeit der Ammoniumsalze betrifft, so haben die Herren Wedekind und Paschke zwar jetzt die Ansicht aufgegeben, dass er, entsprechend der von der kinetischen Gastheorie erwarteten

---

langer Zeit oder nach vorheriger Anfrage gestattet sei, teile ich nicht, aber selbst abgesehen hiervon erscheinen die betreffenden Bemerkungen in dem vorliegenden Falle ganz unangebracht, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

Herr Paschke schickte mir im August 1909 seine im Frühling desselben Jahres erschienene Dissertation. Die darin enthaltenen Irrtümer waren so auffallend, dass ich Herrn Paschke umgehend schrieb, ich hätte gegen den Inhalt der Arbeit eine Reihe sachlicher Einwände zu erheben, wolle aber damit warten, bis eine Publikation in einer Zeitschrift vorliege. Trotzdem gaben die Herren Wedekind und Paschke in ihrer im Frühjahr 1910 erschienenen Publikation dieselbe unhaltbare Erklärung für die von ihnen beobachtete Erscheinung wie in der Dissertation.

Hieraus geht, ebenso wie aus dem Wortlaut der betreffenden Stellen, zur Genüge hervor, dass die Verf. garnicht an die Möglichkeit einer andern Erklärung dachten.

Ich stellte daraufhin die notwendigen Versuche an, publizierte sie aber erst, als mir eine weitere im Frühjahr 1911 erschienene Veröffentlichung der Herren Wedekind und Paschke erneuten Anlass zur Kritik bot.

Zunahme der Zahl der Molekülzusammenstösse, 1·02 betrage, er soll jedoch nicht 1·7, wie von mir gefunden, sondern nunmehr 1·2 sein[1]). Aber selbst dieser Fortschritt ist nur durch eine Reihe von Rechenfehlern zustande gekommen. Aus den Messungen der Verf. ergeben sich nämlich als Werte der Geschwindigkeitskonstanten bei 15° nicht 0·019 und 0·012, sondern 0·0204 und 0·0136, und bei 50° nicht 0·022 und 0·022, sondern 0·0233 und 0·0151. Und der Temperaturkoeffizient, dessen Berechnung auch an sich noch Fehler enthielt, wird dann nicht „rund 1·2", sondern, wenn man solche „Konstanten" überhaupt einer Berechnung zugrunde legen will, 1·03 bis 1·04.

Nun habe ich, wie erwähnt, für dieselbe Reaktion 1·7 und für eine ganz analoge Reaktion[2]) 1·9 gefunden, und Hemptinne und Bekaert[3]) gelangten in einem dritten Fall zu demselben Wert, während Carrara[4]) für die Sulfinsalzbildung noch etwas höhere Zahlen erhielt. Auch wurde bei den zahlreichen Untersuchungen über die Ammoniumsalzbildung nie ein fallender Gang der Konstanten bemerkt.

Unter diesen Umständen wird sich der Meinung der Herren Wedekind und Paschke, es bestünde „kein Grund, an der Zuverlässigkeit gerade ihrer Messungen zu zweifeln", wohl niemand anschliessen. Vielmehr unterliegt es keinem Zweifel, dass die Abnormitäten in ihren Zahlen nur auf Versuchsfehlern und ungeeigneten Bedingungen beruhen.

[1]) Selbst das wäre nicht, wie die Verf. meinen, „eine kleine Diskrepanz", denn da es sich um ein Temperaturintervall von 35° handelt, wäre das Verhältnis der Konstanten 1·9 statt 6·4!

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 150 (1909).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 236 (1898). Wie die Herren Wedekind und Paschke trotz der Kenntnis dieser Arbeit zu den ursprünglich von ihnen ververtretenen Ansichten gelangen konnten, ist mir unbegreiflich.

[4]) Gazz. chim. it. **24**, I. 190; II. 522 (1894).

Würzburg, Chemisches Institut der Universität, Februar 1913.

Berichtigungen.

In der Abhandlung von K. Jablczynski, Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, S. 116, Zeile 20 von oben muss es heissen: „einer 0·01-molaren" statt „einer molaren" und S. 118, Zeile 20 von oben: „0·01-molarer" statt „0·01-norm. molarer".

Die in dem Referat [Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 631 (1912)] über Benrath, Lehrbuch der Photochemie, geäusserte Annahme, dass der Verfasser nicht mit eigenen Arbeiten auf diesem Gebiete hervorgetreten sei, ist dahin zu berichtigen, dass dieser allerdings einige experimentelle photochemische Untersuchungen veröffentlicht hat.

W. O.

Die Sorption von Wasserstoff durch Palladiumblech.

Von

A. Holt, E. C. Edgar und J. B. Firth[1].

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 10. 12.)

Vor nahezu 50 Jahren beobachtete Graham, dass, während Wasserstoff durch rotglühendes Palladium ohne nennenswerte Okklusion diffundiert, bei niedrigerer Temperatur ein Volumen des Metalles fast tausend Volumina des Gases aufnimmt, und seit damals ist die Natur des entstehenden Wasserstoffpalladiums der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Da eine fast vollständige Bibliographie der Abhandlungen über „Sorption"[2]) von Gasen durch verschiedene Metalle, einschliesslich des Palladiums, in einer Abhandlung von Bose[3]) angegeben worden ist, können wir uns hier auf eine kurze Zusammenfassung der von frühern Beobachtern erhaltenen Resultate beschränken.

Nach Graham wird Wasserstoff durch Palladiumblech bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgenommen, wenn das Metall nicht zuvor im Vakuum geglüht wird, aber nach solcher Behandlung fand Okklusion rasch statt. Verband man ein Wasserstoff-Palladium enthaltendes Gefäss mit einer Sprengelschen Pumpe und setzte diese in Tätigkeit, so erwies es sich infolge der langsamen Abgabe eines Teiles des okkludierten Gases eine Zeitlang als unmöglich, ein Vakuum zu erhalten, aber schliesslich hörte diese Gasabgabe auf, und es wurde ein Vakuum erzielt, obgleich noch eine beträchtlichere Menge des Gases durch das Metall zurückbehalten worden war. In einem andern Versuch, in dem man Wasserstoff an die Aussenfläche einer evakuierten Palladiumröhre treten liess, zeigte es sich, dass kein Gas durch das Metall diffundierte, bis die Temperatur 100° überstieg. Dann setzte die Diffusion ein und nahm mit steigender Temperatur an Geschwindigkeit zu. Weiterhin wurde durch Graham beobachtet, dass das Palladium, nachdem es Wasserstoff okkludiert

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Dem Vorgange Mc Bains, Phil. Mag. [6] **18**, 916 (1909), folgend, wird der Ausdruck „Sorption" dort gebraucht, wo die Erscheinungen Adsorption und Absorption einzuschliessen scheinen.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 701 (1900).

hatte, bis zu einem gewissen Grade eine Änderung seines physikalischen Zustandes erfahren hatte. Es wurde brüchig und blasig und büsste seine blanke Oberfläche ein, aber gestützt auf Andeutungen, die sich zum Teil aus Dichtebestimmungen an dem okkludierten Gase ergaben, gelangte er zur Ansicht, dass keine wirkliche chemische Verbindung gebildet wurde, und er betrachtete die Diffusion als eine Erscheinung molekularer Verkittung.

Troost und Hautefeuille[1]) hingegen zogen aus der Betrachtung der Dampfdruckkurven des von dem Metall bei verschiedenen Temperaturen okkludierten Wasserstoffs eine andere Schlussfolgerung, und sie waren der Ansicht, dass ein bestimmtes Hydrid gebildet wurde, und dass diese Verbindung imstande war, eine weitere Menge Wasserstoff aufzulösen und auf diese Weise übersättigt zu werden.

Dieses Verhalten wurde von Roozeboom und Hoitsema[2]) weiter untersucht. Durch Beobachtung der Änderungen des Dampfdrucks des okkludierten Gases und der Volumina, die vom Metall bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden, erhielten sie eine Reihe von Kurven, die sie auf Grund der Phasenregel dahin interpretierten, dass letztere die Existenz zweier fester Lösungen, deren Nichtmischbarkeit mit steigender Temperatur abnahm, darstellten.

Der Betrag, bis zu welchem Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen durch Palladium in die Atmosphäre eines indifferenten Gases diffundiert, war inzwischen von Ramsay[3]) gemessen worden. Er fand, dass die Diffusion von statten ging, bis die Partialdrucke des Wasserstoffs auf beiden Seiten des Metalls nahezu, aber nie ganz gleich waren. Obgleich die Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur anstieg, war sie selbst bei 237° äusserst gering.

Diese Beobachtung bestätigt diejenige von Graham, aber der Unterschied der Temperatur zwischen 100° und 237° weist auf die Wahrscheinlichkeit hin, dass ein anderer Einfluss als die Temperatur von Wichtigkeit für die Bestimmung der Geschwindigkeit ist, mit der das Gas durch das erhitzte Metall wandert. In einer ausführlichen Untersuchung über die Bildung und Eigenschaften des Wasserstoff-Palladiums fanden Ramsay, Mond und Shields[4]), dass immer dasselbe Gasvolumen aufgenommen wurde, welches immer der physikalische Zustand des Metalls sein mochte; wenn aber das Palladium sehr kompakt war, erforderte die Sättigung viel längere Zeit, als wenn es sich in so fein ver-

[1]) Compt. rend. **78**, 686 (1874).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 1 (1895).
[3]) Phil. Mag. **38**, 206 (1894).
[4]) Proc. Roy. Soc. **62**, 290 (1897); Phil. Trans. **A. 191**, 105 (1898).

teiltem Zustand befand wie im Palladiumschwarz, wo die dem Gase ausgesetzte Fläche sehr gross ist. Aus ihren Beobachtungen schlossen sie, dass „wenig Zweifel darüber obwalten kann, dass die Erscheinung der Okklusion zuerst in der Lösung oder Verbindung des Gases mit der äussern Haut des Metalls und dann in einer Diffusion nach dem Innern besteht".

Es zeigte sich, dass, wenn die Okklusion von Gas einmal begann, sie selbst in der Kälte oder bei jeder Temperatur bis hinauf zu 120° weiterging; oberhalb dieses Punktes aber fing die Gasabgabe an, so dass geschlossen werden kann, dass bei dieser Temperatur die Diffusion durch das Metall in ein Vakuum beginnen sollte. Die Zunahme der Geschwindigkeit, mit der die Aufnahme des Gases erfolgte, mit steigender Temperatur, wurde der grössern Durchlässigkeit des Metalls in erhitztem Zustand zugeschrieben, aber es wurde auch gefunden, dass die Geschwindigkeit durch Erhöhung des Wasserstoffdruckes vermehrt wurde, obgleich dies auf das okkludierte Gesamtvolumen von keinen Einfluss war. Ramsay, Mond und Shields fanden, dass ein Volumen von Palladium über 900 Volumina Wasserstoff okkludiert, und aus dem so erhaltenen Wasserstoff-Palladiumverhältnis, schlossen sie, dass die Hypothese der Bildung eines Hydrids (Pd_3H_2) noch nicht vollkommen verworfen werden konnte. Es ist indessen von Paal und Amberger[1]) und von Paal und Gerum[2]) gezeigt worden, dass das Wasserstoffvolumen, das von einem Volumen Palladium aufgenommen werden kann, keine konstante Grösse ist, sondern von der Grösse der Oberfläche und von einem uns noch unbekannten Faktor abhängt. So nimmt dasselbe Metallvolumen nicht immer dasselbe Wasserstoffvolumen auf, und als sich das Palladium in kolloidem Zustand befand, und daher das Verhältnis von Oberfläche zu Masse ein enormes war, ergaben sich Wasserstoffokklusionen bis zu 2952 Volumina.

Die Frage, ob der okkludierte Wasserstoff im Metall in molekularem Zustand vorliegt, oder ob er in Atome dissociiert ist, ist der Gegenstand beträchtlicher Meinungsverschiedenheiten gewesen. Aus den Daten, die Hoitsema erhielt, schloss er, dass bei geringen Konzentrationen der Wasserstoff in atomistischem Zustand vorhanden war, aber wenn die Konzentration zunahm, löste sich das Gas, so wurde angenommen, in dem Metall im molekularen Zustand.

Diese Schlussfolgerung wurde aus dem Druck-Konzentrationsverhältnis abgeleitet, aber Travers[3]) betrachtet sie, gestützt auf seine Ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1394 (1905).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 805 (1908).

[3]) Proc. Roy. Soc. **78**, 9 (1906).

suche über die Okklusion von Wasserstoff durch Holzkohle, als unzulässig. Neuerdings hat indessen Mc Bain gezeigt, dass bei der Okklusion durch Holzkohle das im Innern absorbierte Gas wahrscheinlich im atomistischen Zustand vorliegt.

Sieverts[1]) fand, dass die Löslichkeit von Wasserstoff in festem Palladium von der Temperatur unabhängig war, aber im Augenblick, in dem das Metall flüssig wurde, sank die Löslichkeit des Gases plötzlich. Er nahm an, dass das Gas in dem Metall im atomistischen Zustand gelöst war, da sich die Konzentration der Quadratwurzel aus dem Druck proportional zeigte.

Man wird sehen, dass vier gesonderte Ansichten hinsichtlich der Natur des Wasserstoff-Palladiums vertreten worden sind. Zu einer Zeit wurde es als eine Legierung ohne Bildung einer chemischen Verbindung angesehen, zu einer andern Zeit als eine bestimmte chemische Verbindung (eine Anschauung, die noch nicht endgültig verworfen ist): ferner wurde es entweder als ein Beispiel der Verdichtung des Gases im Innern des Metalls in einem quasi-flüssigen Zustande oder eines Gemisches zweier nicht mischbarer fester Lösungen betrachtet.

Die in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche führen zu dem Schluss, dass Wasserstoff-Palladium ein Fall von Sorption des Gases durch das Metall ist, in vielen Hinsichten ähnlich dem Verhalten von Holzkohle gegen Wasserstoff, das von Mc Bain untersucht worden ist.

Alle, die Gelegenheit hatten, Palladium als ein Reservoir für Wasserstoff zu benutzen, werden beobachtet haben, dass das Metall sowohl in einem aktiven als in einem passiven Zustand vorliegen kann; wenn es aktiv ist, werden grosse Volumina Gas rasch aufgenommen, während, wenn es passiv ist, die Okklusion nur in sehr geringem Umfange vor sich geht. Neues Palladiumblech ist gegen Wasserstoff passiv, aber wiederholte Oxydation und Reduktion seiner Oberfläche macht es aktiv, und da Palladiumschwarz viel aktiver ist als Blech, ist geschlossen worden, dass die Aktivität in irgend einer Weise von der innigen Zerteilung der metallischen Oberfläche abhängt, ein Resultat, das durch die Reduktion einer Oxydschicht hervorgebracht wird. Wiederholte Oxydation und Reduktion der Oberfläsche ist indessen nicht das einzige Mittel zur Aktivierung des Metalls. Wenn letzteres in einer Atmosphäre von Wasserstoff auf ungefähr 400° erhitzt und in dem Gas abkühlen gelassen wird, erfolgt die Okklusion rasch, während, wenn das Metall im Vakuum erhitzt und abkühlen gelassen worden ist, dasselbe Ergebnis erzielt wird,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 277 (1910).

vorausgesetzt, dass der Wasserstoff zugelassen wird, sobald das Metall erkaltet ist.

Die folgenden Zahlen dreier typischer Versuche zeigen die durch Erhitzung hervorgerufene Aktivität:

a) 1·18 g Palladium, das vorher aktiv gemacht worden, aber jetzt passiv war, wurden in der Kälte zwei Stunden lang trockenem Wasserstoff von Atmosphärendruck ausgesetzt. Es fand keine Absorption von Gas statt. Das Metall wurde dann in der Luft erhitzt, bis die Oberfläche mit einer Oxydhaut überzogen war und eine blaugrüne Färbung angenommen hatte. Nach dem Abkühlen wurde es wieder in Wasserstoff gebracht. Es trat dabei Okklusion mit grosser Geschwindigkeit auf, wobei die von der Oxydhaut herrührende blaugrüne Farbe in wenigen Sekunden verschwand, während gleichzeitig Wärme entwickelt wurde Nachdem das Metall in Wasserstoff abkühlen gelassen worden war, wurde das Gas ausgetrieben und an der Pumpe gesammelt. Es ergab sich, dass 81·0 ccm Gas, bezogen auf Normaltemperatur und -druck, aufgenommen worden waren, entsprechend einer Okklusion von 810 Volumina Gas durch ein Volumen Metall.

b) Eine andere, 1·43 g wiegende Probe desselben inaktiven Palladiums wurde in der Kälte zwei Stunden lang trockenem Wasserstoff ausgesetzt. Während dieser Zeit wurden nur 0·29 ccm Wasserstoff von Normaltemperatur und -druck okkludiert. Das Metall war daher noch passiv. Es wurde jetzt auf dunkle Rotglut erhitzt und in Wasserstoff abkühlen gelassen. Es fand sich dass 95·1 ccm des Gases unter Normalbedingungen, entsprechend 792 Volumina, aufgenommen worden waren.

c) 9·12 g inaktives Palladium wurden im Vakuum auf ungefähr 400° erhitzt und abkühlen gelassen. Sobald das Metall Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde Wasserstoff zutreten gelassen, worauf 541 ccm des Gases, entsprechend 712 Volumina, rasch okkludiert wurden.

Ausgehend von neuem Palladium, ist es nicht leicht und in der Tat häufig unmöglich, es in einem einzigen Versuch in seine aktivste Form zu bringen. Es ist eher die Regel, dass die Aktivität mit den Versuchen fortschreitend zunimmt, bis ein Maximalwert erreicht ist.

1·43 g neues und vollkommen passives Palladium wurden in Wasserstoff von Atmosphärendruck auf dunkle Rotglut erhitzt und in dem Gas abkühlen gelassen. Das Metall nahm 51·37 ccm, gleichbedeutend mit 428 Volumina Wasserstoff auf. Nach dem Austreiben des Gases wurde der Versuch wiederholt, wobei sich fand, dass sich das Volumen des okkludierten Gases auf 90·73 ccm oder 756 Volumina erhöht hatte, während eine weitere Wiederholung des Versuchs den Betrag des Gases auf

104·28 ccm oder 869 Volumina ansteigen liess. Weitere Behandlung ergab keine grössere Okklusion. Diese induzierte Aktivität stirbt mit der Zeit rasch ab, so dass, wenn ein grosses Gasvolumen okkludiert werden soll, es erforderlich ist, den Wasserstoff (nach dem Erhitzen und Abkühlen des Palladiums im Vakuum) sobald das Metall kalt ist, zutreten zu lassen. Das zeigt sich deutlich an dem folgenden Versuch. Etwas Palladiumblech wurde durch Erhitzen und Abkühlen im Vakuum aktiv gemacht, und sobald es kalt war, wurde Wasserstoff zugelassen und beobachtet, welche Zeiten zur Absorption eines bestimmten kleinen Gasvolumens notwendig waren. Der Wasserstoff wurde dann ausgepumpt und das Metall wieder wie vorher aktiv gemacht. Nach dem Abkühlen wurde es 72 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bevor man das Gas eintreten liess. Die Okklusion erfolgte äusserst langsam, denn die Zeit zur Aufnahme desselben Wasserstoffvolumens wie vorher war nun die 15 fache. Selbst nach einem Zeitraum von der Kürze einer Stunde zeigt sich eine ausgesprochene Abnahme sowohl in der Geschwindigkeit der Okklusion als auch in dem Volumen des von dem Metall aufgenommenen Gases. Zwei weitere Versuche mögen noch zitiert werden, um das Absterben der Aktivität mit der Zeit zu illustrieren. 1·18 g Palladadiumblech, die in einem frühern Versuch 810 Volumina Gas okkludiert hatten, wurden, genau so wie in frühern Fällen, durch Erhitzen und Abkühlen im Vakuum aktiviert. Nach dreiviertelstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde Wasserstoff zugelassen. Es wurden 61·2 ccm aufgenommen, welche Menge 610 Volumina entsprach. Nachdem der Wasserstoff ausgetrieben worden war, wurde das Metall wieder aktiv gemacht, blieb aber diesmal 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, bevor das Gas zugelassen wurde. Es erfolgte nur Okklusion von 130 Volumina. Es ist ausserordentlich schwierig, wenn nicht unmöglich, sicher zu stellen, dass dem Metall in zwei aufeinander folgenden Versuchen derselbe Zustand der Aktivität erteilt worden ist, aber die enormen Änderungen in dem Volumen des aufgenommenen Gases lassen hinsichtlich des Abklingens der Aktivität mit der Zeit keinerlei Zweifel. Um über diesen Punkt vollkommen sicher zu sein, wurde ein Versuch mit einem Palladium ausgeführt, das vor zwei Jahren durch wiederholte Oxydation und Reduktion sehr aktiv gemacht worden war. Es ist seither unbenutzt in einer dicht verschlossenen Flasche aufbewahrt worden. Bei der Untersuchung erwies es sich als passiv. Obgleich durch die Behandlung, die es erfahren hatte, die Oberfläche mit fein verteiltem Metall bedeckt sein musste, war das Gasabsorptionsvermögen nicht grösser als bei frisch gerolltem und poliertem Blech.

Die oben beschriebenen Versuche wurden sowohl mit feuchtem wie mit trockenem Wasserstoff ausgeführt, aber die Ergebnisse waren in beiden Fällen die gleichen; in der Tat haben sich durch Trocknen des Gases in keinem unserer Versuche irgend welche wesentlichen Unterschiede gezeigt.

Man kann den beobachteten Abfall der Aktivität leicht erklären, indem man annimmt, das die Sorption auf irgend eine Weise von einem metastabilen Zustand des Metalls oder seiner Oberfläche abhängt, obgleich es bisher nicht möglich gewesen ist, experimentell zu beweisen, dass ein solcher Zustand existiert. Jedes der drei Verfahren, die zur Aktierung des Metalls führen, erfordert eine Erhitzung, und es kann angenommen werden, dass dadurch der metastabile Zustand herbeigeführt wird. Die Umwandlung in den stabilen Zustand wird bei einem Material wie bei einem Metall langsam vor sich gehen, so dass während des verhältnismässig raschen Abkühlens des Palladiums nach der Aktivierung und während einer merklichen Zeit danach der metastabile Zustand fortdauern, und das Metall noch imstande sein wird, Gas aufzunehmen. Der stabile Zustand wird sich indessen allmählich wieder herstellen, und das Sorptionsvermögen des Metalls wird abnehmen. Erhitzen auf eine mässige Temperatur, etwa 98°, könnte diese Änderung leicht beschleunigen, da die Umwandlungsgeschwindigkeit nicht gewöhnlich bei einer niedrigen Temperatur am grössten ist. Im Falle des Palladiums ist es wahrscheinlich, dass die tatsächliche Sorption von Wasserstoff die Ausbildung des metastabilen Zustands begünstigt, da Blech, das dauernd mit Gas beladen wird, eine unzweifelhafte Neigung hat, aktiv zu bleiben. Wenn das Sorptionsvermögen ausschliesslich von der mechanischen Zerteilung der metallischem Oberfläche abhängt, scheint es fast unmöglich, ein Absterben der Aktivität mit der Zeit zu erklären.

Diese Versuche über die Aktivität von Palladium gegenüber Wasserstoff führen naturgemäss zu einer Betrachtung der Art, auf welche das Gas in dem Metall zurückgehalten wird. Der Wasserstoff kann chemisch mit dem Palladium verbunden sein oder ganz an der Oberfläche des Metalls verdichtet oder ohne Konzentrationsunterschied zwischen der Oberfläche und dem Innern verteilt sein. Indessen ist eine weitere Möglichkeit, dass Oberflächenverdichtung vorliegt, der dann eine Diffusion ins Innere folgt. In diesem Falle sollte es möglich sein, zwischen dem Gas an der Oberfläche und demjenigen im Innern zu unterscheiden, wie dies nach Mc Bain im Falle von Sorption von Wasserstoff durch in flüssige Luft tauchende Holzkohle getan werden kann. Wir haben einigermassen ähnliche Versuche ausgeführt und finden, dass die Sorption von Wasser-

stoff durch Kohle und durch Palladium parallele Erscheinungsreihen darstellen.

Den zu den Versuchen benutzten Apparat zeigt Fig. 1.

Etwas Palladiumblech, in kleine Stücke geschnitten, war in der Kugel *A* eingeschlossen, mit der das Quecksilbermanometer *L* verbunden war. Durch die Hähne *B* und *C* konnte die Kugel entweder mit trockenem Wasserstoff aus dem Vorratsgefäss *G* gefüllt oder mit dem grossen Ge-

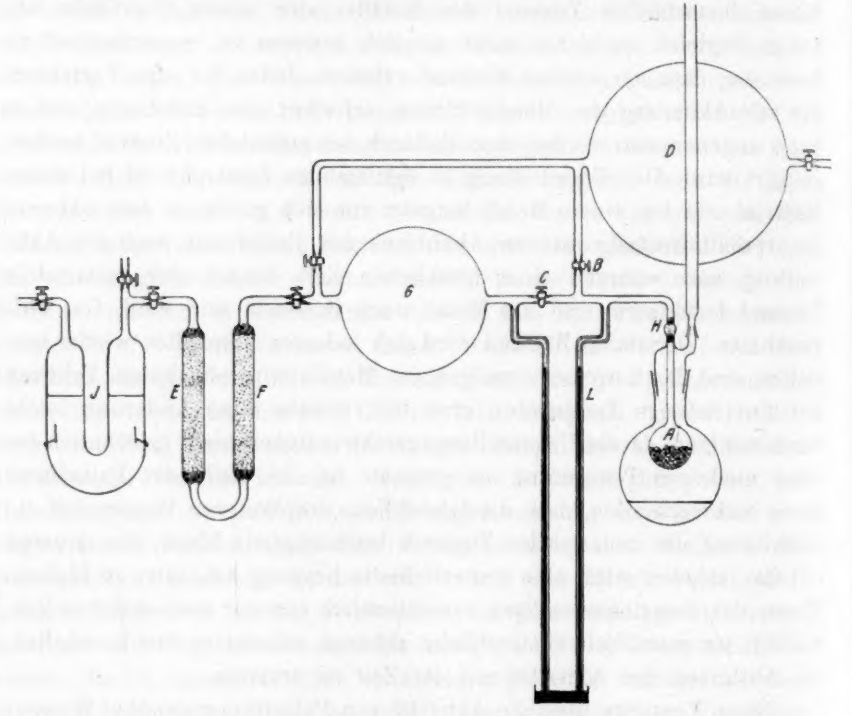


Fig. 1.

fäss *D* verbunden werden, in welch letzterem sich mittels der Pumpe ein Vakuum erhalten liess. Ein Mantel umgab die Kugel *A*, so dass das Palladium in dem Dampf einer siedenden Flüssigkeit auf jede gewünschte Temperatur erhitzt werden konnte, und eine kleine Menge fein zerteilten Silbers *H* diente dazu, das Palladium vor den Quecksilberdämpfen aus dem Manometer oder der Pumpe zu schützen.

Der Wasserstoff wurde durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von gereinigtem Baryumhydroxyd, die in dem U-Rohr I enthalten war, hergestellt. *E* und *F* waren Trockenröhren mit Phosphorpentoxyd.

Der dargestellte Apparat diente zu einer Reihe von Versuchen mit

trockenem Wasserstoff, aber eine Parallelreihe, die unter Wegfall der Trockenröhren ausgeführt wurde, um die Wirkungen von feuchtem und trockenem Gas zu vergleichen, deckte keinerlei merkbare Unterschiede im Verhalten auf.

Die ersten Beobachtungen waren auf das Studium der Geschwindigkeit, mit der der Wasserstoff von dem aktiven Metall aufgenommen wurde, gerichtet. Das Metall wurde durch Erhitzen im Vakuum aktiv gemacht, und sofort nach dem Abkühlen wurde Wasserstoff in die Kugel A eingelassen, bis der Druck ungefähr 510 mm betrug. Das Metall begann sofort, das Gas aufzunehmen, und die Okklusionsgeschwindigkeit wurde jede Minute durch die an dem Manometer L abgelesenen Änderungen des Gasdruckes bestimmt. Wenn der Druck auf 30 bis 50 mm gefallen war, wurde wieder Wasserstoff zu dem Palladium gelassen, bis der Druck auf ungefähr 510 mm gestiegen war. Das Palladium nahm weiter Gas auf, und die Messungen der Geschwindigkeit der Druckabnahme wurden vorgenommen, bis der Druck wieder auf 30 bis 50 mm gefallen war. Dieses Verfahren, die Kugel A mit Wasserstoff bis zu einem gewissen Druck zu füllen und dann das Metall annähernd dasselbe Gasvolumen okkludieren zu lassen, würde zehnmal wiederholt, worauf die Geschwindigkeit äuserst gering geworden war. In der beigefügten Tabelle sind die detaillierten Ergebnisse dieser zehn Versuche angegeben (vgl. S. 522 und 523).

In dieser Tabelle sind die Werte unter K aus den Druckablesungen (daher aus den von dem Metall während jeden Zeitintervalls aufgenommenen Gasvolumina) unter der Voraussetzung berechnet, dass eine einfache Beziehung zwischen den Druckänderungen und der Zeit bestehen könnte.

$$K = \frac{1}{t_3 - t_2} \log \frac{p_1 - p_2}{p_1 - p_3},$$

wo p_1 der Anfangsdruck des Wasserstoffs, p_2 und p_3 die spätern Drucke zu den Zeiten t_2 und t_3 sind.

Die Werte dieser Tabelle sind in den folgenden Kurven dargestellt (vgl. Fig. 2 und 3, S. 524 und 525).

In der ersten, Fig. 2, ist der Druck gegen die Zeit, in der zweiten, Fig. 3, die Geschwindigkeit (K) gegen die Zeit aufgetragen. Aus einer Betrachtung der Fig. 2 geht deutlich hervor, dass, wenn nach dem Zutritt einer frischen Wasserstoffmenge jedesmal genügend lange gewartet worden wäre, ein Gleichgewicht zwischen dem Druck des okkludierten Gases

Tabelle 1.

1·68 g = 0·64 ccm Palladiumblech verwendet.

Wasserstoff-einlass	Nr. 1			2			3			4			5		
	Metall frei von Wasserstoff			36·5 ccm Gas schon absorbiert			73·0 ccm Gas schon absorbiert			109·8 ccm Gas schon absorbiert			145·4 ccm Gas schon absorbiert		
	Zahl der Gasvolumina			55·6			114·1			171·5			227·2		
	Zeit in Min.	Druck in mm	K	Zeit in Min.	Druck in mm	K	Zeit in Min.	Druck in mm	K	Zeit in Min.	Druck in mm	K	Zeit in Min.	Druck in mm	K
	0	500	0·174	0	507	0·1774	0	518	0·1702	0	510	0·1574	0	502	0·1465
	1	335	0·235	1	337	0·2376	1	350	0·1919	1	355	0·1437	1	357	
	2	195	0·2772	2	195	0·2566	2	225	0·1908	2	255	0·1393	2		0·1226
	3	103	0·2646	3	108	0·2139	3	145	0·1702	3	185	0·1369	3	203	
	4	56	0·1684	4	66	0·1383	4	98	0·1279	4	135	0·1175	4		0·1070
	5	38	0·0613	5	48	0·058	5	73	0·0924	5	103	0·0733	5	124	
	6	33	0·0271	6	42	0·0211	6	59	0·0507	6	87		6		0·0769
	7	31	0·0143	7	40		7	52	0·0300	7		0·0666	7	87	
	8	30		8		0·0114	8	49	0·0181	8	64	0·0353	8		0·0441
				9			9	47	0·0093	9	59	0·0227	9	71	
				10			10	46	0·0096	10	56	0·0158	10		0·0226
				11	36		11	45		11	54	0·0122	11	64	
										12	52	0·0084	12		0 0140
										13	51·5	0·0042	13	60	
										14	51		14		0·0074
													15	58	
	36·5 ccm Wasserstoff absorbiert			37·5 ccm absorbiert			36·8 ccm absorbiert			35·6 ccm absorbiert			34·5 ccm absorbiert		

und dem Dampfdruck des schon in dem Metall enthaltenen erreicht worden wäre, und dass dieses Gleichgewicht in Wirklichkeit den Dampfdruck des Wasserstoffpalladiums darstellen würde. Diese Gleichgewichtsdrucke sind annähernd durch Extrapolation der Druck-Zeitkurven ermittelt worden, und durch Auftragen dieser Werte gegen die entsprechenden Konzentrationen des okkludierten Gases kann eine neue Kurve gezeichnet werden. Dies ist die obere Kurve AB in Fig. 4. Die extrapolierten Werte sind die folgenden:

Tabelle 1 (Fortsetzung).

6			7			8			9			10		
179·9 ccm Gas schon absorbiert			213·1 ccm Gas schon absorbiert			245·1 ccm Gas schon absorbiert			275·9 ccm Gas schon absorbiert			305·9 ccm Gas schon absorbiert		
281·1			333			383			430			478		
Zeit in Min.	Druck in mm	K	Zeit in Min.	Druck in mm	K	Zeit in Min.	Druck in mm	K	Zeit in Min.	Druck in mm	K	Zeit in Min.	Druck in mm	K
0	492	0·1369	0	482	0·1407	0	474	0·1443	0	469	0·1089	0	460	0·1101
1	359		1	350		1	340		1	365		1	357	
2		0·1043	2		0·0837	2		0·0811	2		0·0695	2		0·0631
3	222		3	238		3	234		3	265		3	267	
4		0·0895	4		0·0705	4		0·0606	4		0·0525	4		0·0490
5	147		5	172		5	177		5	208		5	213	
6		0·0689	6		0·0574	6		0·0447	6		0·0435	6		0·0369
7	107		7	132		7			7			7		
8		0·0449	8		0·0466	8	130		8	154		8	165	
9	87		9	109		9		0·0295	9		0·0290	9		0·0269
10		0·0265	10		0·0293	10			10			10		
11	77		11			11	106		11	126		11	137	
12		0·0180	12	89		12		0·0189	12			12		
13			13		0·0173	13			13		0·0192	13		0·0167
14	68		14			14	93		14			14		
15		0·0088	15	79		15			15			15		
16			16		0·0095	16		0·0123	16	101		16	113	
17	64		17			17			17			17		
			18	74		18	83		18		0·0100	18		0·0106
			19		0·0080	19			19			19		
			20			20		0·0065	20			20		
			21	70		21			21	90		21	100	
						22			22			22		
						23	77		23			23		
									24		0·0067	24		0·0065
									25			25		
									26			26		
									27	82		27		
												28	90	
33·2 ccm absorbiert			32·0 ccm absorbiert			30·8 ccm absorbiert			30·0 ccm absorbiert			28·7 ccm absorbiert		

Gesamtes absorbiertes Wasserstoffvolumen = 334·6 ccm = 522·8 Volumina.

Konzentration (Vol. okkl. Gas)	Druck in mm	Konzentration (Vol. okkl. Gas)	Druck in mm
56	26	333	58
114	34	384	63
172	41	430	68
228	48	478	73
281	53	530	77

Die untere Kurve, AC in Fig. 4, ergab sich auf folgende Weise. Etwas Palladiumblech wurde aktiviert und dann mit Wasserstoff bis zur Sättigung beladen. Nachdem es eine Zeitlang einem Wasserstoff von Atmos-

phärendruck ausgesetzt geblieben war, um vollständiges Gleichgewicht zwischen dem okkludierten Gase und der umgebenden Wasserstoffatmosphäre zu sichern, wurde es durch Drehen des Hahnes einige Sekunden lang einem Vakuum ausgesetzt. Durch dieses Verfahren wurde praktisch das ganze Gas, das nicht von dem Metall aufgenommen worden war, zugleich mit einem geringen Teil des Gases, das sich an der Ober-

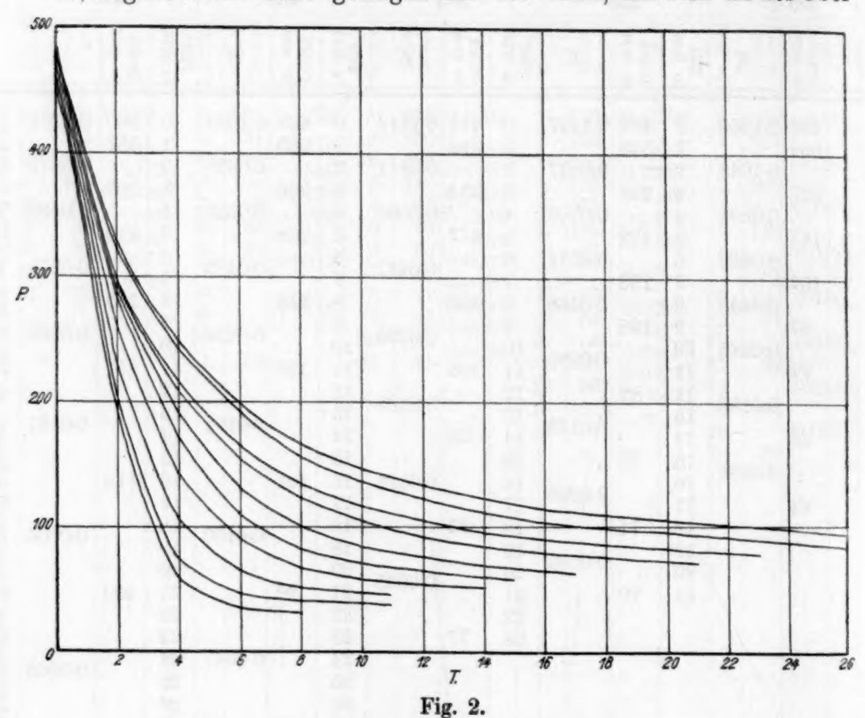


Fig. 2.

fläche des Palladiums adsorbiert befand, entfernt. Nach dem Schliessen des Hahnes trat eine allmähliche Zunahme des Druckes ein, bis ein konstanter Wert erreicht war. Etwas von dem Gase in dem Metall wurde dann entfernt und wieder Druckablesungen vorgenommen. Wie vorher stieg der Druck stetig, bis das Gleichgewicht erreicht war, obgleich in diesem Falle der Maximaldruck unter demjenigen im vorhergehenden Falle blieb. Das weitere Entziehen von Gas aus dem Palladium erniedrigte nur fortschreitend den Gleichgewichtsdruck. In der begleitenden Tabelle sind diese Gleichgewichtsdrucke zugleich mit den entsprechenden Konzentrationen des Wasserstoffs im Palladium angegeben. Die Temperatur während des ganzen Versuchs war fast konstant, ungefähr 16°. Die Kurve *AC* in Fig. 4 ergibt sich durch Auftragen dieser Gleichgewichtsdrucke

gegen die Konzentrationen. Sie ist in ihrer allgemeinen Gestalt denjenigen von **Roozeboom** und **Hoitsema** für niedrige Temperaturen sehr

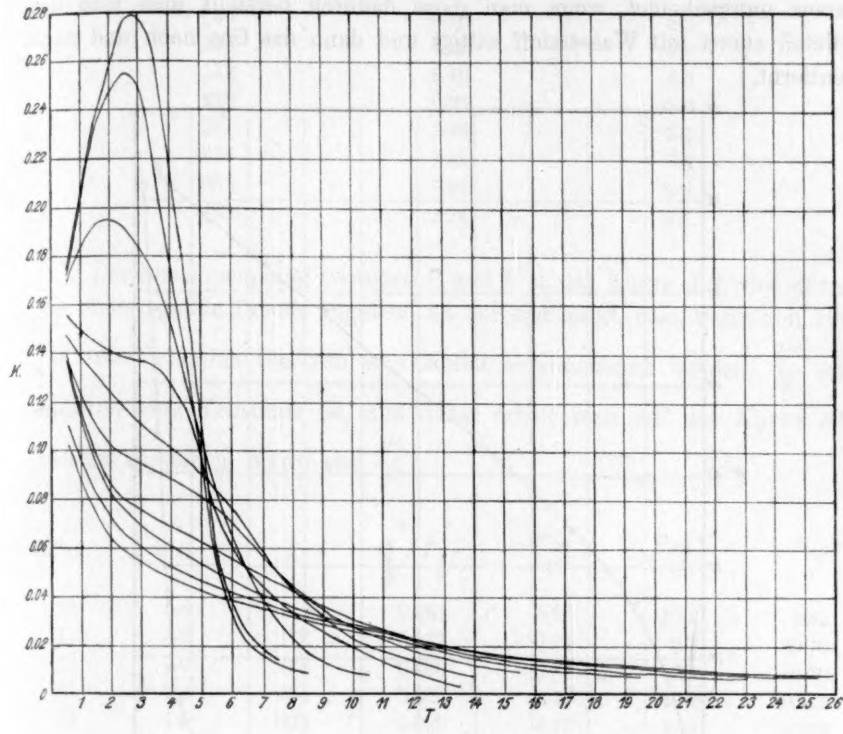


Fig. 3.

ähnlich. Die Gleichgewichtsdrucke sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Vol. Gas im Palladium in ccm	Wasserstoffdruck in mm	Vol. Gas im Palladium in ccm	Wasserstoffdruck in mm
493·0	70·5	371·8	8·3
482·7	44·0	278·2	7·5
471·5	25·0	147·0	7·6
462·7	14·8	101·5	4·9
446·5	11·2	77·4	4·8
441·2	9·0	22·5	2·0
409·0	8·1		

Diese Kurven, *AB* und *AC* in Fig. 4 geben sehr verschiedene Gleichgewichtsdrucke für die gleiche Wasserstoffkonzentration im Metall an, und es muss daher der Schluss gezogen werden, dass das Wasserstoff-

palladium, das durch aufeinander folgende Okklusionen geringer Gasvolumina gebildet wird, sich auf irgend eine Weise von derselben Substanz unterscheidet, wenn man diese dadurch herstellt, dass man das Metall zuerst mit Wasserstoff sättigt und dann das Gas nach und nach entfernt.

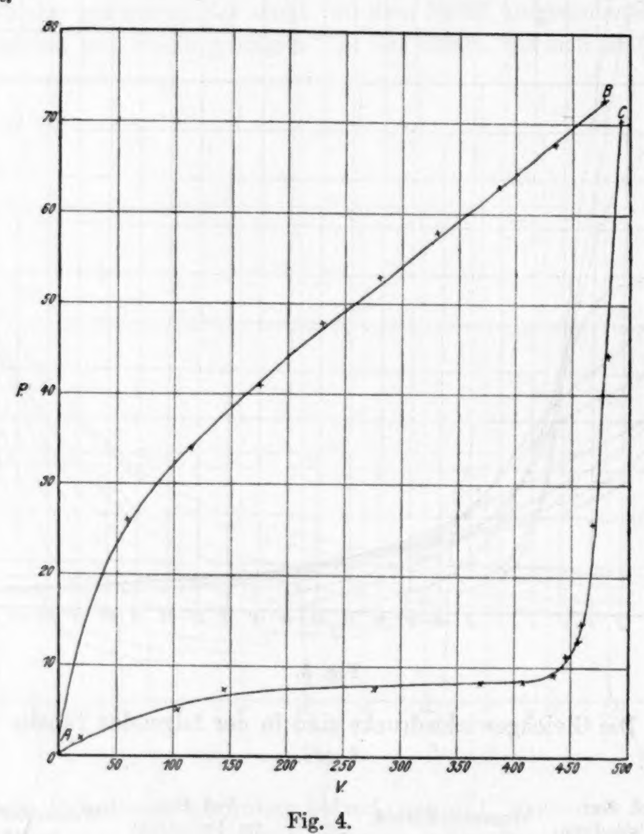


Fig. 4.

Die Kurven sind zwischen den Punkten, an den 100 bis 450 Volumina Wasserstoff aufgenommen worden sind, durch die folgende Beziehung eng verknüpft:

$$V\sqrt[2]{P_{AB}} = V P_{AC}.$$

wo V das Volumen des aufgenommenen Gases und P_{AB} und P_{CA}, bzw. die Drucke längs AB und AC bedeuten.

Diese Beziehung wird durch die folgenden berechneten Werte dargelegt:

V	$\sqrt[2]{P_{AB}}$ in mm	P_{AC} in mm
56	5·10	4·0
114	5·83	5·8
172	6·40	6·8
228	6·93	7·0
281	7·28	7·3
333	7·61	7·6
384	7·94	8·2
430	8·24	8·6

Der Zusammenhang zwischen P und V in der Kurve AB wird durch die nachfolgende Tabelle gegeben, an der sich zeigt, dass, wenn von 100 bis 400 Volumina Gas von dem Metall aufgenommen werden, $\frac{P^2}{V}$ annähernd eine Konstante ist, und daher erhält man auf der Kurve AC nahezu dieselben Werte aus $\frac{P^4}{V}$.

P_{AB}	P_{AC}	V	$\sqrt[2]{\frac{P_{AB}}{V}}$	$\frac{P_{AB}}{V}$	$\frac{P_{AB}^2}{V}$	$\frac{P_{AB}^4}{V}$
34	5·8	114	0·051	0·29	10·1	9·92
41	6·8	172	0·037	0·23	9·7	10·10
48	7·0	228	0·030	0·21	10·1	10·70
53	7·3	281	0·026	0·19	10·0	10·15
58	7·6	333	0·023	0·17	10·1	10·08
63	8·2	384	0·020	0·16	10·3	11·70

Die Erklärung dieser Werte ist nicht leicht, aber aus den Arbeiten von Travers, Schmidt und Zacharias über die Adsorption von Gasen und andern Substanzen durch feste Stoffe kann geschlossen werden, dass, wenn Palladium bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff aufnimmt, das Gas wahrscheinlich in komplexen Molekülen an der Oberfläche verdichtet wird (Adsorption), und dass danach eine Diffusion nach innen (Absorption) stattfindet, wobei sich eine Diffusionssäule ausbildet, in der die Gaskonzentration im Metall mit der Entfernung von der Oberfläche abnimmt.

Die Geschwindigkeits-Zeitkurven (Fig. 3) zeigen, dass während der ersten Okklusion von Wasserstoff die Geschwindigkeit, mit der das Gas aufgenommen wurde, während der ersten drei Minuten anstieg, dann aber rasch abnahm, und dieselbe Erscheinung liess sich in geringerem Masse bei der zweiten und dritten Okklusion beobachten; bei den spätern

indessen trat diese anfängliche Geschwindigkeitssteigerung nicht auf. Es kann geltend gemacht werden, dass, da die Sorption von Wasserstoff durch Palladium eine Wärmeentwicklung verursacht, und da angenommen worden ist, dass die Sorptionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur bis zu 98° anwächst, die von uns beobachtete anfängliche Geschwindigkeitszunahme von dieser Ursache herrühren könnte. Es ist schwer, diese Ansicht mit den Tatsachen zu versöhnen. Nach dreimaligem Zulassen von Wasserstoff in die Kugel A ist das Metall merklich wärmer als zu Beginn des Versuchs, aber nach noch weiter fortgesetztem Zutritt von Gas lässt sich keine anfängliche Steigerung der Geschwindigkeit beobachten. Wenn man ferner Gas durch nahezu inaktives Palladium aufnehmen lässt, was so langsam erfolgt, dass keine Temperaturzunahme des Metalls zu entdecken ist, so nimmt selbst dann die Geschwindigkeit der Sorption für die ersten wenigen Minuten zu, wie aus den folgenden Zahlen ersichtlich sein wird.

Zeit in Minuten	Druck	K
0	485·1	
2	479·5	0·00085
6	475·0	0·00096
10	471·0	0·00095
18	464·5	0·00075
27	460·5	0·00052
39	455·0	0·00044
89	443·0	0·00023

Man sieht, dass, obgleich in 89 Minuten wenig Gas aufgenommen worden ist, der Wert von K doch einen Maximalpunkt zeigt, ähnlich dem in dem frühern Versuch beobachteten. Eine wahrscheinliche Erklärung der Änderung in der Gestalt dieser Kurven ist, dass das Gas in den ersten wenigen Minuten rasch an der Oberfläche des Metalls adsorbiert wird und dann nach innen diffundiert. Aber nach dreimaligem Zulassen von Gas wird die Oberfläche gesättigt, und die Druckänderungen sind nur ein Mass der Geschwindigkeit, mit der das Gas adsorbiert wird. Um die Hypothese zu prüfen, dass sich zuerst eine absorbierte Schicht ausbildet und dann eine langsame Diffusion von Wasserstoff in das Metall stattfindet, ist eine grosse Anzahl von Versuchen ausgeführt worden. Die langsame Diffusion nach innen wird durch die Einzelheiten des folgenden Versuchs illustriert.

Etwas in der Kugel A, Fig. 1, enthaltenes aktives Palladium wurde ungefähr eine Minute lang Wasserstoff bei Atmosphärendruck ausgesetzt. Das umgebende Gas und wahrscheinlich ein Teil des auf dem Metall ver-

dichteten Gases wurde dann entfernt, indem man den Hahn B öffnete und so die Kugel A für kurze Zeit mit dem Vakuumgefäss in Verbindung setzte. Der Hahn wurde dann geschlossen und das Metall auf 100° erhitzt, um einen messbaren Druck zu erzielen, und bei dieser Temperatur erhalten, bis die Manometerablesungen zeigten, dass der Gleichgewichtsdruck des okkludierten Gases erreicht worden war. Der Druck wurde dann festgestellt. Die Kugel wurde darauf abkühlen gelassen und, nachdem sie einige Zeit bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wieder auf 100° erhitzt, und der Gleichgewichtsdruck von neuem bestimmt. Dieses Verfahren wurde mehrfach und mit verschiedenen Zeitintervallen wiederholt, und da weder Gas zu dem Metall zugefügt, noch von ihm entfernt wurde, musste eine Dampfdruckverminderung eintreten, wenn eine Wasserstoffdiffusion nach innen stattfindet. Die folgenden Werte für die Gleichgewichtsdrucke wurden erhalten:

Unmittelbar nach Entfernung des umgebenden Gases	73 mm
Nach 30 Minuten	59 „
„ 1½ Stunden	55 „
„ 2 „	53 „
„ 67 „	22 „

Der nächste Versuch zeigt die Bildung einer adsorbierten Schicht. Aktives Palladium wurde wieder Wasserstoff ausgesetzt, bis ein beträchtliches Volumen Gas aufgenommen worden war. Der umgebende Wasserstoff wurde, wie in dem letzten Versuch, durch Verbinden mit einem Vakuum für mehrere Sekunden entfernt, der Hahn dann geschlossen und Druckablesungen des Wasserstoffs in häufigen Zwischenräumen vorgenommen.

Hahn geschlossen.

Zeit in Minuten	Druck in mm	Zeit in Minuten	Druck in mm
0	1	18	48
1	28	23	44
2	39	30	40
3	46	38	37
4	50	43	34
5	52	48	33
6	52	55	31
8	53	958	4
13	51		

Diese Ergebnisse werden durch die Kurve der Fig. 5 dargestellt.

Der Gasdruck zeigt zuerst eine rasche Zunahme und dann eine langsamere Abnahme, eine Erscheinung, die derjenigen ähnlich ist, die

Mc Bain beobachtete, wenn Kohle nur aussen mit Wasserstoff gesättigt wurde. Der Betrag dieser anfänglichen Druckzunahme hängt von der Menge des sorbierten Gases ab, wenn aber das teilweise gesättigte Metall einige Zeit gestanden ist, tritt sie nicht auf, denn der Druck nimmt dann nur allmählich bis zu einem konstanten Wert zu. In einem andern Versuch liess man Palladium ungefähr drei Minuten lang Wasserstoff okkludieren, und es wurden nahezu 100 ccm Gas aufgenommen. Das Metall wurde hierauf für ungefähr 30 Sekunden einem Vakuum aus-

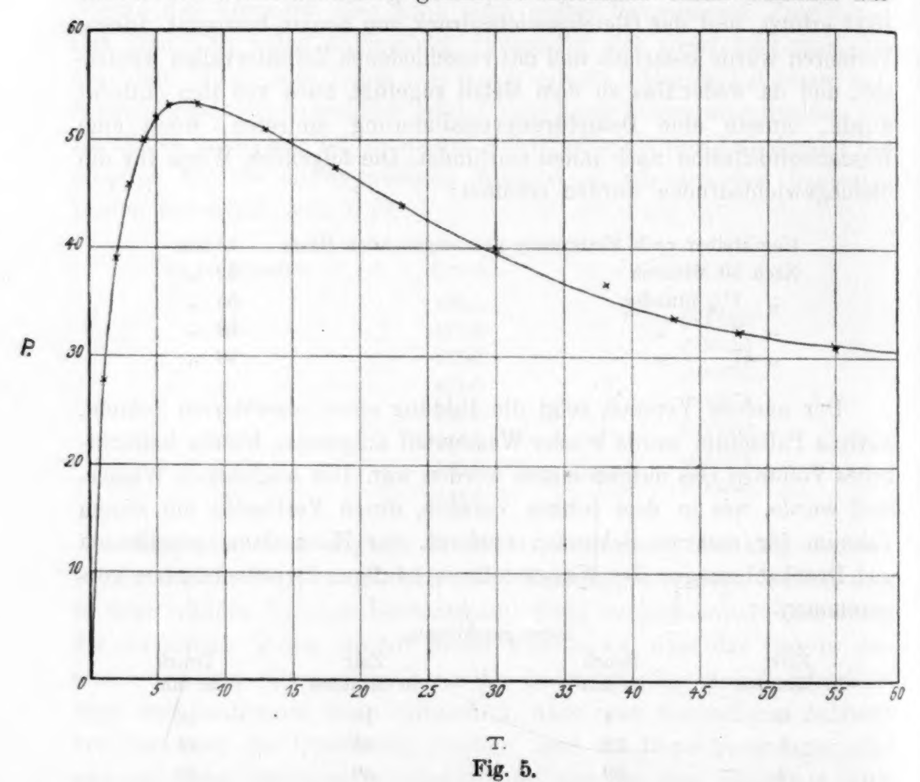


Fig. 5.

gesetzt. Nach dem Schliessen des Hahnes wurden häufige Druckablesungen vorgenommen. Der Druck nahm zuerst rasch zu, wie in den ersten Versuchen, daher wurde der Hahn wieder geöffnet, und das Metall für dreissig weitere Sekunden einem Vakuum exponiert. Nach dem Schliessen des Hahnes änderte sich jetzt der Druck nicht wesentlich, obgleich das Metall noch 80 ccm Gas enthielt. Diese Versuche bestätigen die Ansicht, dass wie bei der Kohle zuerst eine adsorbierte Gasschicht auf dem Metall gebildet wird, und dass später von dieser aus Diffusion

ins Innere stattfindet. Wenn das umgebende Gas durch Verbindung mit einem Vakuum entfernt wird, wird etwas von dem Wasserstoff in der Schicht in Freiheit gesetzt, was eine Zunahme des Drucks veranlasst so lange, bis sich Gleichgewicht eingestellt hat, da aber auch eine Diffusion des Gases in das Innere des Metalls vor sich geht, tritt eine allmähliche Wiederabsorption dieses freien Gases ein, wodurch der Druck von neuem zum Sinken gebracht wird. Nach dem letzten Versuch sollte es scheinen, dass zweimaliges, je 30 Sekunden währendes Verbinden mit dem Vakuum ausgereicht hat, um den grössten Teil der adsorbierten Schicht von dem Metall abzustreifen. Wenn man Palladium mit Wasserstoff sättigt und einige Zeit in dem Gase bei Atmosphärendruck stehen lässt, so dass vollkommenes Gleichgewicht zwischen dem äussern Gas, der adsorbierten Schicht und dem gesättigten Innern gesichert ist, so beobachtet man ganz andere Erscheinungen. Wenn eine solche Probe von Wasserstoff-Palladium einige Sekunden einem Vakuum ausgesetzt wurde, um das umgebende Gas zu entfernen, fand keine schnelle anfängliche Zunahme des Drucks, die von einer langsamern Verminderung gefolgt wird, statt. Statt dessen zeigte sich eine allmähliche Zunahme des Drucks bis zu einem konstanten Wert.

Die Kurve *AC* in Fig. 3 gibt die Gleichgewichtsdrucke für verschiedene Volumina des okkludierten Gases. Das Metall wurde zuerst mit Wasserstoff gesättigt und das Gas darauf nach und nach abgepumpt. Unter den Bedingungen dieses Versuchs war das Metall gesättigt, wenn es 547 Volumina Gas okkludiert hatte. Der Gleichgewichtsdruck betrug dann 244·5 mm. Nachdem 76 Volumina Gas entfernt worden waren, war der Druck auf 25 mm gefallen, aber eine weitere Entziehung von 330 Volumina verminderte den Druck nur auf 18 mm. Dieser sehr rasche anfängliche Abfall des Druckes für eine verhältnismässig geringe Änderung im Volumen des okkludierten Gases wird dahin gedeutet, dass er von der Entfernung der adsorbierten Schicht herrührt, während der fast horizontale Teil der Kurve die von dem absorbierten Gase herrührenden Drucke darstellt.

Das Gas in der adsorbierten Schicht wird durch aufeinander folgende kurze — in unsern Versuchen gewöhnlich 30 Sekunden währende — Verbindungen des Palladiums mit einem Vakuum rasch entfernt. Wie die Betrachtung der folgenden Tabelle lehren wird, entfernte ein fünffaches derartiges Evakuieren die adsorbierte Schicht vollkommen von gesättigtem Palladium, das annähernd 550 Volumina des Gases enthielt.

Nach fünfmaligem Verbinden mit einem Vakuum betrug das Volumen des entfernten Gases nur ungefähr $^1/_{25}$stel des gesamten okkludierten

Zeit in Minuten, nachdem mit dem Vakuum verbunden worden war	Drucke nach der Verbindung mit dem Vakuum					
	1. Mal	2. Mal	3. Mal	4. Mal	5. Mal	6. Mal
2	105 mm	90 mm	35 mm	—	—	—
4	126 „	104 „	47 „	8 mm	3 mm	—
6	133 „	—	54 „	—	—	—
8	138 „	—	—	—	—	—
10	141 „	115 „	60 „	11 „	4 „	1 mm

Volumens. Wie gross immer das Volumen des im Metall zurückgehaltenen Gases auch sein mag, findet, nachdem die Oberflächenschicht beseitigt ist, keine Wiederadsorption statt, wenn nicht die umgebende Wasserstoffatmosphäre einen grössern Druck hat, als derjenige ist, welcher von dem adsorbierten Gase herrührt. Wenn dagegen gesättigtes Palladium, von welchem die adsorbierte Schicht durch Verbindung mit einem Vakuum so schnell als möglich vertrieben worden war, einem Wasserstoff von Atmosphärendruck ausgesetzt wird, wird das Gas wieder auf der Oberfläche verdichtet. Diese frische Oberflächenschicht kann indessen nicht nach innen ins Metall diffundieren, denn das letztere ist bereits gesättigt, und wenn das umgebende Gas entfernt wird, so zeigt sich infolgedessen, dass der Druck allmählich bis zu einem Maximum ansteigt, und dass er nicht den raschen Anstieg mit einem darauf folgenden allmählichen Absinken, wie dies für nur teilweise mit Wasserstoff gesättigtes Palladium charakteristisch ist, beobachten lässt.

Es sind viele Messungen angestellt worden, um die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit welcher Wasserstoff durch Palladium unter verschiedenen experimentellen Bedingungen diffundiert, und sie lassen sich zweckmässig in drei Gruppen einteilen.

In der ersten wurde Wasserstoff an der Aussenseite der Röhre auf Atmosphärendruck gehalten, während im Innern zu Beginn eines jeden Versuchs ein Vakuum herrschte.

In der zweiten Reihe war zu Beginn eines jeden Versuchs aussen Wasserstoff von Atmosphärendruck, während innen durch dauernde Verwendung der Luftpumpe ein Vakuum aufrecht erhalten wurde. Dies ist das Umgekehrte der ersten Reihe. Dort befand sich das Gas aussen auf konstantem und innen auf stetig zunehmendem Druck, dagegen diffundierte im letztern Falle Gas von fortwährend abnehmendem Druck in ein Vakuum.

In der dritten Reihe befand sich das Gas zuerst aussen unter Atmosphärendruck, und innen war ein Vakuum. Das Gas diffundierte, bis der der Druck auf beiden Seiten gleich war.

Ein Palladiumrohr *A* (Fig. 6), ungefähr 4 cm lang, 0·8 cm weit und 0·3 mm dick, wurde an dem einen Ende geschlossen und an dem andern an ein kurzes Stück dicken Platinrohrs angeschweisst; dieses wiederum

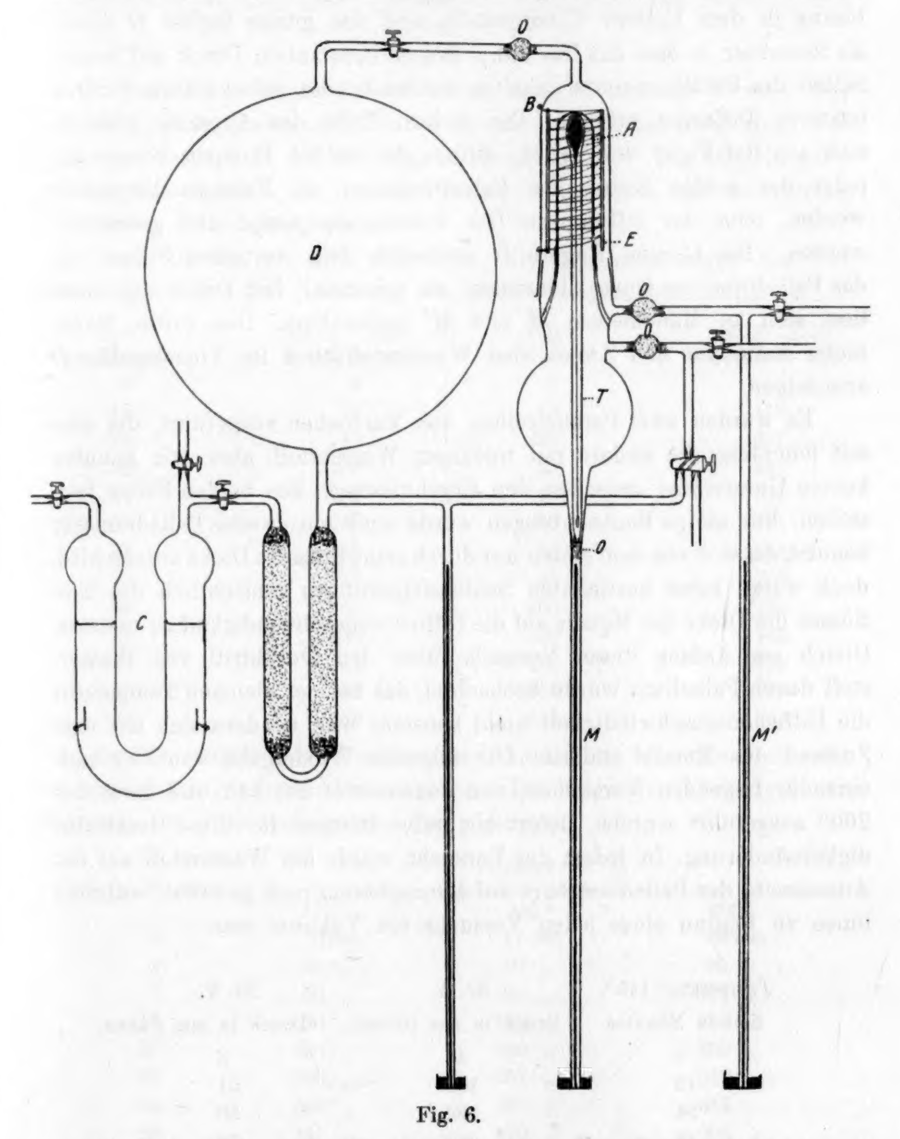


Fig. 6.

wurde oben an das Glasgefäss angeschmolzen. Das Palladiumrohr konnte auf jede beliebige Temperatur erhitzt werden, mittels des Platindrahtes *B*, welcher um den Quarzylinder *E* von ungefähr 2 mm grösserem

Durchmesser als derjenige des Palladiumrohrs gewickelt war. Die Temperatur wurde mit Hilfe des umgekehrten Stickstoffthermometers T bestimmt. Der Wasserstoff wurde durch Elektrolyse von Baryumhydroxydlösung in dem U-Rohr C hergestellt, und das grosse Gefäss D diente als Reservoir, so dass das Gas auf praktisch konstantem Druck auf beiden Seiten des Palladiumrohrs gehalten werden konnte, selbst während durch letzteres Diffusion erfolgte. Die andern Teile des Apparats erklären sich aus der Figur von selbst. Mittels der beiden Pumpen konnte auf jeder der beiden Seiten des Palladiumrohrs ein Vakuum hergestellt werden, oder das diffundierte Gas konnte abgepumpt und gesammelt werden. Die kleinen Kugeln O enthielten fein verteiltes Silber, um das Palladium vor Quecksilberdampf zu schützen. Der Druck des Gases liess sich an Manometern M und M' beobachten. Das dritte Manometer hatte nur den Zweck, den Wasserstoffdruck im Vorratsgefäss D anzuzeigen.

Es wurden zwei Parallelreihen von Versuchen ausgeführt, die eine mit feuchtem, die andere mit trocknem Wasserstoff, aber wir konnten keinen Unterschied zwischen den Ergebnissen in den beiden Fällen feststellen. Für einige Beobachtungen wurde auch ein zweites Palladiumrohr benutzt, das sich von dem ersten nur durch seine grössere Dicke unterschied, doch waren keine bestimmten Schlussfolgerungen hinsichtlich des Einflusses der Dicke des Metalls auf die Diffusionsgeschwindigkeit zu erzielen. Gleich am Anfang dieser Versuche über den Durchtritt von Wasserstoff durch Palladium wurde beobachtet, das bei der gleichen Temperatur die Diffusionsgeschwindigkeit nicht konstant war, sondern sich mit dem Zustand des Metalls änderte. Die folgende Wiedergabe von vier aufeinander folgenden Versuchen, von denen zwei bei 145 und zwei bei 200° ausgeführt wurden, liefert ein gutes Beispiel für diese Geschwindigkeitsänderung. In jedem der Versuche wurde der Wasserstoff auf der Aussenseite der Palladiumröhre auf Atmosphärendruck gehalten, während innen zu Beginn eines jeden Versuchs ein Vakuum war.

Temperatur 145°.	Nr. 1.	Nr. 2.
Zeit in Minuten	Druck in mm (innen)	Druck in mm (innen)
9	47	6
19	108	21
34	192	50
49	269	79
64	336	108
94	444	171
209	644	408

Temperatur 200°.	Nr. 3.	Nr. 4
Zeit in Minuten	Druck in mm (innen)	Druck in mm (innen)
2	65	21
11	285	133
30	519	330
60	652	508

Man wird aus diesen Zahlen sehen, dass im zweiten Versuch bei 145° das gleiche Gasvolumen in 64 Minuten durch das Rohr ging, wie im ersten Versuch in 19 Minuten, während bei 200° für die Diffusion gleicher Gasvolumina im dritten Versuch 30 Minuten und im vierten 60 Minuten erforderlich waren.

Unten führen wir zwei Versuche, die die Änderungen der Geschwindigkeit mit der Änderung des Drucks zeigen, vollständig an.

Zeit in Minuten	Nr. 1. 195°. Druck in mm	Zeit in Minuten	Nr. 2. 270°. Druck in mm
0	6	0	5
13	74	10	118
23	140	20	317
33	189	30	447
43	232	40	539
53	268	50	601
63	299	60	645
73	327	80	700
88	365	100	730
98	390	120	743
108	411	150	752
133	459	180	758
143	479	215	761

Da die zweite Versuchsreihe das Umgekehrte der ersten ist, sollte sie ähnliche Eigentümlichkeiten zeigen. Die folgende Tabelle gibt die Resultate für drei verschiedene Temperaturen.

Zeit in Minuten	Drucke bei		
	175°	255°	305°
0	0 mm	17 mm	48 mm
2	21 „	50 „	90 „
7	56 „	100 „	172 „
13	90 „	170 „	266 „
20	134 „	240 „	363 „
33	205 „	357 „	512 „
54	306 „	527 „	644 „
90	441 „	670 „	696 „

Man sieht, dass, wie in der ersten Reihe die Diffusionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt, aber es wurde keine ein-

fache Beziehung gefunden, welche die Geschwindigkeit mit dem Druck des Gases koordiniert. Das hätte man vielleicht erwarten sollen, denn die beobachtete Geschwindigkeit ist unzweifelhaft das Ergebnis wenigstens zweier Erscheinungen, von denen die eine von dem Druckunterschied des Wasserstoffs auf beiden Seiten des Metalls herrührt, während die andere in dem Dampfdruck des im Metall okkludierten Gases begründet ist, denn bei allen Temperaturen wird etwas Wasserstoff aufgenommen. Die erstere Wirkung wird eine sich dauernd vermindernde Geschwindigkeit hervorbringen, da sich die Drucke gegenseitig nähern, während die letztere ihren grössten Wert in der ersten Beobachtungsreihe am Schluss eines jeden Versuchs zeigen würde, in der zweiten Reihe aber am Anfang des Versuchs. Da die Geschwindigkeit durch die Änderungen des Drucks mit der Zeit bestimmt ist, werden die beiden Erscheinungen in der ersten Reihe bestrebt sein, ihre Wirkungen zu neutralisieren, während sie in der zweiten Reihe nach der gleichen Richtung wirken werden.

In der dritten Versuchsreihe, wo das Gas aussen zu Beginn einen bekannten Druck hatte, und innen ein Vakuum herrschte, und die Diffusion so lange vor sich ging, bis zwischen beiden Seiten Gleichgewicht bestand, sieht man, dass das Metall zuerst etwas Gas aufnimmt, und dass infolgedessen der anfängliche Abfall des Aussendrucks grösser ist als der Anstieg innen, während des gleichen Zeitraums. Im folgenden finden sich Einzelheiten über einige Versuche:

Zeit in Minuten	Druck aussen	Druck innen	Temperatur
0	200 mm	0 mm	260—265°
14	94 „	86 „	260—265

Demnach war der Druck aussen in 14 Minuten um 106 mm gefallen, während er innen nur um 86 mm gestiegen war. Es wurde aussen von neuem Wasserstoff zugelassen und weiter beobachtet.

Zeit in Minuten	Druck aussen	Druck innen	Temperatur
0	282 mm	93 mm	260—265°
9	205 „	170 „	260—265

Der Anstieg innen und der Abfall aussen sind jetzt gleich. Der Druck des Wasserstoffs wurde daher aussen wieder erhöht.

Zeit in Minuten	Druck aussen	Druck innen	Temperatur
0	408 mm	170 mm	260—265°
11	306 „	269 „	260—265

Der Unterschied zwischen Anstieg und Abfall ist daher wieder fast Null. Viele Wiederholungen von Versuchen nach dieser Richtung ergaben dasselbe Resultat. Es lässt sich vorderhand kein bestimmter

Zusammenhang zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit und den Gasdrucken angeben.

Von Graham wurde gefunden, dass Wasserstoff durch ein rotglühendes Palladiumrohr mit einer Geschwindigkeit von 3992 ccm pro Quadratmeter Oberfläche in der Minute diffundierte, aber unter geeigneten Bedingungen ist selbst für Temperaturen unter 500° eine grössere Geschwindigkeit beobachtet worden.

Bei Verwendung eines Rohrs von 0·3 mm Dicke und 14·9 qcm Oberfläche ergab sich, dass, wenn auf der einen Seite Wasserstoff auf Atmosphärendruck und auf der andern Seite ein Vakuum erhalten wurde, bei 200° 9·8 ccm Gas in 2 Minuten durchdiffundierten, was einer Geschwindigkeit von 3288 ccm pro qm Oberfläche in der Minute gleichkommt, während bei 476° 16·6 ccm in der gleichen Zeit gesammelt wurden, entsprechend einer Geschwindigkeit von 5570 ccm pro qm Oberfläche in der Minute. Diese Zahl repräsentiert den höchsten Wert, der bis zu dieser Temperatur erhalten worden ist.

Wenn man Palladium Wasserstoff von einer Seite aus aufnehmen lässt, während die andere einem Vakuum ausgesetzt wird, entwickelt sich bei gewöhnlichen Temperaturen auf der Vakuumseite kein Druck, und beim Erhitzen entweicht das Gas rascher auf der Seite, auf der es eintrat.

Das Palladiumrohr wurde von aussen mit Wasserstoff gesättigt und in dem Gas von Atmosphärendruck 6 Tage lang belassen, so dass die Diffusion nach innen von der adsorbierten Schicht aus vor sich gehen konnte, und gleichzeitig wurde das Innere des Rohrs einem Vakuum ausgesetzt. Nachdem das umgebende und das auf der Oberfläche verdichtete Gas weggepumpt worden war, fand sich, dass das absorbierte Gas aussen einen Druck von 10·4 mm und innen 0 mm verursachte. Das Rohr wurde jetzt auf 140° erhitzt, und das Gas auf beiden Seiten durch die beiden, mit gleicher Geschwindigkeit arbeitenden Pumpen fortgepumpt. In gleichen Zeiträumen wurden aussen 208 ccm und innen 12 ccm gesammelt.

Wenn das Rohr von innen mit Gas gesättigt wurde, während man aussen ein Vakuum anlegte, ergab sich genau dasselbe Resultat, denn in einem auf diese Weise ausgeführten Versuch, wobei das Rohr auf 175° erhitzt wurde, liessen sich 300 ccm Wasserstoff innen und 50 ccm aussen sammeln. Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass das absorbierte Gas sich selbst nach 6 Tagen nicht homogen durch das Metall verteilt hat, sonst wäre es schwer einzusehen, weshalb es vorwiegend auf der Seite, auf der es eintrat, entwickelt werden sollte.

Im Zusammenhang hiermit ist es von Interesse, festzustellen, dass, wenn aktives Palladiumblech bei gewöhnlichen Temperaturen einem Wasserstoff ausgesetzt wird, den man auf Atmosphärendruck hält, das Metall den grössten Teil der Absorption (unter den Versuchsbedingungen) in kurzer Zeit bewirkt; wenige Minuten reichen in der Regel aus. Wir haben gezeigt, dass die Diffusion des Gases in das Metall in der Kälte offenbar ein sehr langsamer Vorgang ist. Man kann nur folgern, dass so rasch okkludierter Wasserstoff nicht homogen verteilt sein kann, sondern in verdichteter Gestalt auf oder nahe der Oberfläche des Palladiums existieren muss.

Es ist schon hervorgehoben worden, dass die Fähigkeit des Palladiums, Wasserstoff aufzunehmen, mit der Zeit verloren geht, und es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass nach einem verhältnismässig kurzen Zeitraum das Gas bei Zimmertemperatur nicht weiter in das Metall diffundieren kann, weil dieses passiv geworden ist. Wenn die Geschwindigkeit der Diffusion des Gases in das aktive Metall äusserst gering ist, kann es von der Oberfläche aus nur eine sehr kurze Strecke nach innen dringen, bevor der Verfall der Aktivität sein weiteres Vorwärtsschreiten verhindert.

Zusammenfassung und Schluss.

Es scheint uns, dass die in dieser Mitteilung beschriebenen Resultate sich am leichtesten durch die Annahme erklären lassen, dass, wenn Wasserstoff von Palladium okkludiert worden ist, das Gas in zwei Zuständen vorliegt; erstens in adsorbierter Schicht von hohem Dampfdruck, die durch Evakuieren leicht entfernt werden kann, zweitens als absorbiertes Gas, das nicht gleichförmig innerhalb des Metalls verteilt ist. Diese Anschauung würde die vorübergehende Beschleunigung der Okklusionsgeschwindigkeit, wenn das Metall zuerst der Wirkung des Gases ausgesetzt wird, erklären, denn das Anfangsstadium bei der Okklusion muss notwendigerweise die rasche Bildung einer adsorbierten Schicht sein. Von diesem Standpunkt aus gesehen, wird auch der rasche Anstieg des Drucks, der von einem allmählichern Abfall gefolgt ist, wenn partiell mit Wasserstoff gesättigtes Palladium unmittelbar einem Vakuum ausgesetzt wird, verständlich. Der rasche Anstieg ergibt sich aus der Entfernung der umgebenden Atmosphäre, die aus der adsorbierten Schicht von hohem Dampfdruck herrührt, dagegen ist der spätere allmähliche Abfall das Ergebnis der Diffusion des Gases von der adsorbierten Schicht in das Metall hinein, wodurch eine Dampfdruckverminderung hervorgebracht wird.

Ferner kann auf dieser Grundlage der Unterschied in den Druck-

konzentrationskurven erklärt werden, der sich ergab, wenn man einerseits folgeweise dem Palladium Wasserstoff zuführte und anderseits dem gesättigten Metall immer mehr Wasserstoff entzog.

Die Kurve *AB* (Fig. 4) stellt den Gleichgewichtsdruck der adsorbierten Schicht, die ihrerseits wieder mit dem absorbierten Gase im Gleichgewicht steht, dar. *AC* bedeutet eine Gleichgewichtsdruckkonzentrationskurve, ausgehend von Palladium, das sehr rasch bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff gesättigt worden ist. Der sehr steile Teil der Kurve, nehmen wir an, stellt die Gleichgewichtsdrucke der Oberflächenschicht dar, wenn diese aber entfernt worden ist (ein sehr rascher Vorgang), misst man längs des fast horizontalen Teils der Kurve den Dampfdruck des absorbierten Gases. Man wird naturgemäss erwarten, dass sich diese Kurven unterscheiden werden, und dass *AB* durchwegs über *AC* liegen wird, da sie zwei wesentlich verschiedene Vorgänge darstellen.

In *AB* hat man es mit Palladium, dem portionsweise Sauerstoff zugeführt wird, zu tun; man muss die Gegenwart einer adsorbierten Schicht von hohem Dampfdruck von Anfang an annehmen. In *AC* indessen spielt die adsorbierte Schicht nur in dem steilen Teil der Kurve eine Rolle. Es hat deshalb den Anschein, dass man für gewisse Konzentrationen von Wasserstoff in Palladium zwei sehr verschiedene Gleichgewichtsdrucke erhalten kann.

Diese Anschauungen können auf die Erklärung der Roozeboom-Hoitsemaschen Druckkonzentrationskurven für höhere Temperaturen ausgedehnt werden. In dem Masse als die Temperatur steigt, nimmt der Druck des absorbierten Gases zu, während die adsorbierte Menge abnimmt, so dass der nahezu horizontale Teil der Kurve kürzer und stärker geneigt wird, bis, bei ungefähr 300°, wo der Unterschied zwischen dem Druck des adsorbierten und des absorbierten Gases eine zu vernachlässigende Grösse annimmt, die Kurve sich einer geraden Linie nähert.

Die Versuche, die in dieser Abhandlung beschrieben worden sind, führen demnach zu den folgenden Schlüssen:

1. Palladium kann sich gegen Wasserstoff entweder aktiv oder passiv verhalten, aber Okklusion von Gas findet nur statt, wenn sich das Metall in aktivem Zustand befindet.

2. Die Aktivität von Palladium gegen Wasserstoff stirbt mit der Zeit ab und kann nur durch Erhitzen wieder hervorgebracht werden. Sie ist daher aller Wahrscheinlichkeit nach das Ergebnis eines metastabilen Zustands des Metalls.

3. Der Wasserstoff wird wahrscheinlich zuerst adsorbiert und später, durch Diffusion von der Oberfläche des Metalls in das Innere, absorbiert.

4. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs durch das Metall nimmt mit steigender Temperatur zu, aber die Geschwindigkeit wird auch durch den Zustand des Metalls beeinflusst. Daher findet sich bei einer gegebenen Temperatur nicht immer dieselbe Geschwindigkeit.

5. Es ist zweifelhaft, ob in Palladium, das mit Wasserstoff gesättigt ist, das Gas selbst nach langem Stehen innerhalb des ganzen Metalls gleichförmige Konzentration besitzt.

Zum Schluss möchten die Verfasser dem Regierungs-Stipendium Comité der Royal Society für eine Zuwendung danken, mit welcher die Kosten dieser Untersuchung zum Teil bestritten worden sind.

Manchester, The University.

Über die Molekularattraktion.

Von

K. K. Järvinen.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 12. 12.)

Man denkt sich die Molekeln in erster Annäherung als runde, elastische Kugeln, die sich gegenseitig anziehen und in Bewegung befinden. Ich habe hier versucht, von dieser Annahme ausgehend, verschiedene Attraktionsgesetze zu prüfen und die sich ergebenden Folgerungen mit den Tatsachen zu vergleichen. In dem Masse, wie die Erfahrung die Folgerungen bestätigt, kann sie dann wahre Bestandteile enthalten. Die Molekular- und Atomhypothese ist in so vielen Fällen als nützlich und zutreffend gefunden worden, dass sie, wie W. Ostwald schreibt (Grundriss d. Allg. Chemie), zum Range einer wissenschaftlich wohl begründeten Theorie aufgestiegen ist. Sie kann also als feste Grundlage zu weitern Untersuchungen gebraucht werden. Von den verschiedenen vorgeschlagenen Formen des Gesetzes für die Molekularattraktion habe ich hier erst die Form $F = \frac{m^2 k}{r^n}$ zu prüfen versucht, weil sie erstens die einfachste und schon in einigen Fällen, z. B. bei dem Newtonschen Gravitationsgesetz, als zutreffend gefunden worden ist[1]).

Wenn man in der Gleichung $F = \frac{m^2 k}{r^n}$ $n = 2$ setzt, so erhält sie die Form des Newtonschen Gravitationsgesetzes. Prüfen wir jetzt, welche Energiemenge erforderlich wäre, um nach diesem Gesetze eine Molekel aus einer Menge derselben zu entfernen, was mit der innern Verdampfungswärme einer Flüssigkeit vergleichbar ist.

Betrachten wir erst den einfachsten Fall, dass eine Molekel aus einer geraden Reihe entfernt wird. Es gibt hier je zwei Molekeln in Entfernung von je $1r$, $2r$, $3r$ usw., wenn r der Abstand der Molekeln ist. Das Potential einer Molekel ist also:

---

[1]) In gänzlichem Mangel besonders an verfügbarer Zeitschriftsliteratur ist diese Untersuchung ohne Kenntnis von frühern Arbeiten auf diesem Gebiete gemacht.

$$\left.\begin{aligned} P = 2\frac{m^2k}{r} + 2\frac{m^2k}{2r} + 2\frac{m^2k}{3r} + \cdots 2\frac{m^2k}{nr} \\ = \frac{2m^2k}{r}\sum\frac{1}{n}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Die harmonische Reihe $\sum\frac{1}{n}$ ist divergierend, und P wird unendlich gross mit n. Noch mehr Energie erfordert es bei einer Schicht, und am meisten, wenn eine Molekel aus einem Haufen mit drei Dimensionen entfernt wird. Um letzteres zu berechnen, machen wir die folgende Vereinfachung. Bei der Gleichgewichtslage müssen sich die Molekeln so ordnen, dass sie sich in Tetraederecken befinden, denn so nehmen sie den kleinsten Raum ein und geben die grösste Energiemenge aus. Aber es macht Schwierigkeiten, nach dieser Anordnung exakt zu berechnen. Wenn man sich aber die Annäherung erlaubt, was zum Zwecke hier wohl angeht, dass man die Molekeln als auf konzentrischen Kugeloberflächen symmetrisch angeordnet sich denkt, kann die Rechnung einfacher ausgeführt werden. Wenn der Molekelabstand mit r bezeichnet wird, so ist die Halbkugeloberfläche, deren Radius nr ist, $2\pi(nr)^2$. Wären die Molekeln in Hexaederecken angeordnet, so wäre die mittlere Anzahl der Molekeln, welche zu jeder Oberfläche angehörig zugerechnet werden kann, $2\pi n^2$. Bei tetraedrischer Anordnung sind sie aber dichter zusammengedrängt, und die Anzahl ist also grösser. Der Raum, der einer Molekel zukommt, ist bei hexaedrischer Anordnung r^3, bei tetraedischer aber $\frac{r^3}{\sqrt{2}}$, weil die Kanten des Parallelepipeds, welches um eine Molekel gedacht werden kann, r, $\frac{r\sqrt{3}}{2}$ und $\frac{r\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$ sind (= die Kante des Tetraeders, die Höhe in einem gleichseitigen Dreieck und die Höhe eines Tetraeders) und das Volumen also:

$$\frac{r \cdot r\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{r\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = \frac{r^2}{\sqrt{2}}.$$

Die Anzahl in einem gegebenen Raum ist also $\sqrt{2}$ mal grösser als bei hexaedrischer Anordnung.

Die Anzahl der Molekeln in einer Halbkugel mit dem Radius nr ist also:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi n^3 \sqrt{2} = \frac{2\pi n^3 \sqrt{2}}{3}.$$

Dieselbe Anzahl bekommen wir auch, wenn wir die Molekeln als auf

konzentrischen Halbkugeloberflächen angeordnet denken, deren Abstand r ist. Nur muss man die mittlere Anzahl auf jeder Oberfläche zu $2\pi n^2 . \sqrt{2}$ annehmen, denn dann ergibt sich durch Summieren $2\pi\sqrt{2}\,\Sigma n^2$.

Aber: $$\lim \Sigma n^2 = \lim \frac{1}{6}(2n+1)(n+1)n = \frac{n^3}{3}$$

und also: $$2\pi\sqrt{2}\,\Sigma n^2 = \frac{2\pi n^3\sqrt{2}}{3}.$$

Auf der ersten Halbkugeloberfläche mit dem Radius $1r$ befinden sich also nach dieser Rechnungsweise $\sqrt{2}\,.\,2\pi$ Molekeln mit dem Potential $\frac{m^2k}{r}$, auf der zweiten $\sqrt{2}\,.\,2\pi 2^2$ mit dem Potential $\frac{m^2k}{2r}$ und auf der $n$ten $\sqrt{2}\,.\,2\pi n^2$ mit dem Potential $\frac{m^2k}{nr}$. Das Potential der Mittelpunktsmolekel in bezug auf die ganze Masse ist also die Summe:

$$\left.\begin{aligned} P_2 &= \frac{\sqrt{2}\,.\,2\pi m^2 k}{r}(1+2+3+4+\cdots n) \\ &= \frac{\sqrt{2}\,.\,2\pi m^2 k}{r}\cdot\Sigma n = \frac{\sqrt{2}\,.\,2\pi m^2 k}{r}\cdot\frac{n(n+1)}{2}. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Dieser Ausdruck wird unendlich gross mit $n = \infty$. Wenn man also das Newtonsche Gravitationsgesetz für die Molekeln gültig annimmt, erfordert es eine sehr grosse Energiemenge, um eine Molekel von der Oberfläche einer Masse zu entfernen und, was zu bemerken ist, die Energiemenge wächst äusserst rasch, nämlich mit der zweiten Potenz des Massendurchmessers. Die Entfernung einer Molekel aus der Flüssigkeit ist nach üblicher Anschauungsweise ihre innere Verdampfungswärme. Die Verdampfungswärme würde also mit der zweiten Potenz des Durchmessers der zu verdampfenden Masse wachsen, was ja gar nicht mit der Erfahrung übereinstimmt.

Das Gesetz $F = \frac{m^2k}{r^3}\cdot$ Für dieses Gesetz bekommt man, auf gleiche Weise hergeleitet, den Ausdruck:

$$P_3 = \frac{\sqrt{2}\,.\,\pi m^2 k\,.\,n}{r^2}, \quad (3)$$

weil die Potentialfunktion zwischen zwei Molekeln die Form $\frac{m^2k}{2r^2}$ hat. Die Folgerung wäre, dass die Verdampfungswärme mit dem Durchmesser (n) der zu verdampfenden Masse wachsen würde, was wieder nicht mit der Erfahrung übereinstimmt.

$F = \frac{m^2 k}{r^4}$. Das Potential zweier Molekeln wäre $\frac{m^2 k}{3 r^3}$ und das der Masse und einer Molekel:

$$P_4 = \sqrt{2}\,.\,2\pi \cdot \frac{m^2 k}{3 r^3} + \sqrt{2}\,.\,2\pi 2^2 \frac{m^2 k}{3(2r)^3} + \cdots + \sqrt{2}\,.\,2\pi n^2 \frac{m^2 k}{3(nr)^3}$$
$$= \frac{\sqrt{2}\,.\,2\pi m^2 k}{3 r^3} \sum \frac{1}{n}\,.$$

Den Wert für $\sum \frac{1}{n}$ habe ich folgendermassen approximativ berechnet:

$$\sum \frac{1}{n} = \left(\frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \cdots + \frac{1}{10}\right) + \left(\frac{1}{11} + \cdots + \frac{1}{20}\right) +$$
$$+ \left(\frac{1}{21} + \cdots + \frac{1}{40}\right) + \left(\frac{1}{41} + \cdots + \frac{1}{80}\right) + \left(\frac{1}{81} + \cdots + \frac{1}{160}\right) + \cdots$$

Die Summe der ersten zehn Glieder ist direkt gerechnet 2·929, die der folgenden zehn 0·668 oder $^2/_3$. Die Summe der zwanzig Glieder in den dritten Klammern ist auch 0·667 oder $^2/_3$ usw., alle Klammern, von welchen die folgenden immer zweimal mehr Glieder haben, haben die Summe $^2/_3$; z. B. ist der Mittelwert der vierzig Glieder in den vierten Klammern approximativ $^1/_{60}$ und die Summe also $^{40}/_{60}$ oder $^2/_3$. Wenn wir für n den Ausdruck $2^{n_1}.10$ setzen, so bekommen wir also:

$$\sum_{1}^{2^{n_1}.10} \frac{1}{2^{n_1}.10} = 2{\cdot}929 + \frac{2}{3} n_1$$

oder weil $2^{n_1}.10 = n$ und also $n_1 = \frac{\lg n - 1}{\lg 2}$,

$$\sum \frac{1}{n} = 2{\cdot}929 + \frac{2}{3} \frac{\lg n - 1}{\lg 2}\,.$$

Also wird:

$$P_4 = \frac{\sqrt{2}\,.\,2\pi m^2 k}{3 r^3} \left(2{\cdot}929 + \frac{2}{3} \frac{\lg n - 1}{\lg 2}\right). \tag{4}$$

Die Verdampfungswärme würde also etwa mit dem Logarithmus des Durchmessers der zu verdampfenden Masse wachsen. Z. B. für eine Masse, die 200 Molekeln im Durchmesser hat, wäre:

$$\sum_{1}^{100} \frac{1}{n} = \text{ca. } 5{\cdot}1$$

für 2 . 1000 Molekeln wäre $\sum_{1}^{1000} \frac{1}{n} =$ „ 7·3

für $2 . 10^4$ Molekeln wäre $\sum \frac{1}{n} =$ ca. 9·5

„ $2 . 10^6$ „ „ „ $=$ „ 14

„ $2 . 10^7$ „ „ „ $=$ „ 16

„ $2 . 10^8$ „ „ „ $=$ „ 18

Etwa in diesem Verhältnis würde also die Verdampfungswärme wachsen. Acht Mole mit rund $8 . 10^{24}$ Molekeln, welches also ca. $2 . 10^8$ Molekeln im Durchmesser hat, hätten die relative Verdampfungswärme 18. Ein Tausendstel davon würde dann die Verdampfungswärme 16 und 8000 Mole 20 haben. Ein so schnelles Wachsen der Verdampfungswärme stimmt augenscheinlich nicht mit der Erfahrung überein. (Die einzige Möglichkeit wäre, dass die Anzahl der Molekeln im Mol sehr viel grösser, z. B. 10^{3000} wäre, dann würde die relative Verdampfungswärme für ein Mol $\lg 10^{1000} = 1000$ sein und für 1000 Mole $\lg 10^{1001} = 1001$. Der Unterschied der Verdampfungswärmen würde dann ausserhalb des Beobachtbaren liegen.)

$F = \frac{m^2 k}{r^5}$. Bei der Prüfung der vorigen Gesetze sind die Rechnungen mehr oder weniger approximativ gewesen, weil solches dort zur allgemeinen Orientierung genügte. Die folgenden Potenzen von r, nämlich 5, 6 usw., haben keine solchen Gründe gegen sich wie die kleinern, dass nämlich die Verdampfungswärme sehr von der Grösse der zu verdampfenden Menge abhängt, was mit der Erfahrung ja nicht vereinbar ist. Um hier zwischen 5, 6 usw. entscheiden zu können, muss die Rechnung genauer ausgeführt werden.

Wenn man sich die Molekeln zur Erleichterung der Rechnung auf konzentrischen Kugeloberflächen angeordnet denkt, so wird das Resultat nicht genau, wie man leicht einsehen kann, denn eben die Anzahl der nächsten Molekeln, von welchen der Hauptteil der Wirkung herrührt, ist hier am wenigsten genau. Je weiter man aber kommt, desto genauer ist das Ergebnis. Nur dann kann ein exaktes Resultat erwartet werden, wenn die Rechnung von Molekel zu Molekel ausgeführt wird. Dies ist in aller Strenge aber nicht ausführbar. Um die Arbeit möglich zu machen, muss man einige Vereinfachungen sich erlauben, die doch mit genügender Genauigkeit das Resultat berechnen lassen.

Obgleich die Molekeln in Bewegung sind, müssen wir für die Berechnung eine feste Mittellage annehmen, die wahrscheinlich die tetraedrische Anordnung ist, wie aus früher erörterten Gründen hervorgegangen ist. Bei dieser Anordnung befinden sich die Molekeln in einer Richtung in gerader Reihe mit dem Abstand r. Diese Reihen

sind voneinander $\frac{\sqrt{3}r}{2}$ entfernt (= die Höhe in einem gleichseitigen Dreieck) und bilden ebene Schichten, welche voneinander um $\frac{\sqrt{2}r}{\sqrt{3}}$ (= die Höhe in einem Tetraeder) entfernt sind.

Nun habe ich zunächst versucht, die Anziehung zu berechnen, welche eine solche von einer Ebene begrenzte Menge auf eine Molekel in einer darüber liegenden Schicht, also im Abstand $\frac{\sqrt{2}r}{\sqrt{3}}$ ausübt. Zu Zwecken, die später besprochen werden, sind dazu noch die Anziehungen zu berechnen, die die Molekeln in den 2, 3, 4 usw. mal grössern Abständen $\frac{2\sqrt{2}r}{\sqrt{3}}$, $\frac{3\sqrt{2}r}{\sqrt{3}}$ usw., also eine senkrechte Reihe Molekeln auf die darunterliegende Menge ausübt.

Die erste Aufgabe ist, die Anziehung zu berechnen, den die Molekeln in einer Schicht auf eine Molekel der nächsten Schicht ausüben, und für diesen Zweck müssen die Abstände ermittelt werden. Als es sich sehr mühsam erwies, dieselben zu berechnen, habe ich sie graphisch gemessen.

Um den Abstand einer Molekel M (Fig. 1 und 2) von z. B. Molekel M_2 in der untern Schicht zu bestimmen, wurde der Abstand des Projektionspunkts P von M_2 erst gemessen und daraus die Gerade MM_2 berechnet. Dazu wurde auf einem Reissbrett ein Punktsystem nach gleichseitigen Dreiecken (Fig. 2) mit $r = 5$ cm Abstand entworfen und die Abstände der Punkte von dem Projektionspunkte P_1 gemessen, und zugleich wurden die Punkte gezählt. Die drei nächsten Punkte waren 2·86 cm = 0·572 r entfernt, genauer berechnet $\frac{2}{3} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 5$ oder 0·5772 r. Dann folgen drei Punkte im Abstand 1·154 r (berechnet) usw. Die folgende Tabelle enthält die Anzahl und die Abstände der Punkte bis 4·54 r.

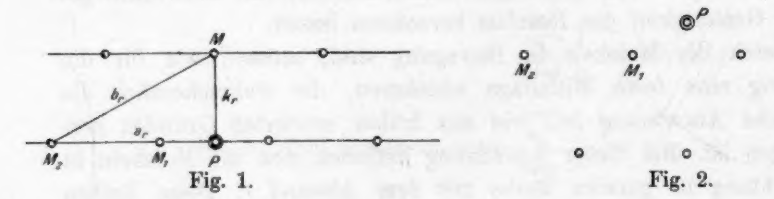


Fig. 1. Fig. 2.

Tabelle 1.

Anzahl der Punkte n	cm	Entfernung in Radien a	Anzahl der Punkte n	cm	Entfernung in Radien a
3	2·86	0·5772	6	15·4	3·08
3	5·80	1·154	6	16·2	3·24
6	7·63	1·527	6	17·7	3·54
6	10·45	2·082	6	19·0	3·80
3	11·60	2·32	12	20·3	4·06
6	12·60	2·52	6	21·0	4·20
3	14·5	2·90	6	22·7	4·54

Die Abstände bis 2·082 sind auch berechnet, weil der Einfluss eines Fehlers hier grösser ist. In den folgenden kommt ein kleiner Messungsfehler nicht zur Geltung.

In der Fig. 1 wirkt zwischen den Molekeln M und M_2 die Kraft $\frac{m^2k}{(br)^5}$, und die senkrechte Komponente ist $\frac{m^2k}{(br)^5}\cdot\frac{k}{b}\cdot$ br ist gleich:

$$\sqrt{(ar)^2+(kr)^2},$$

also ist die senkrechte Komponente für n Molekeln:

$$\frac{m^2k}{r^5}\cdot\frac{k}{(a^2+k^2)^3}\cdot n.$$

Wenn wir die Werte für a und n aus der Tabelle 1 einführen, und so die Anziehung der Schicht bis ca. $a = 4{\cdot}4\,r$ berechnen, bekommen wir, weil $k = \sqrt{2/3} = 0{\cdot}817$ ist:

$$\left.\begin{aligned} &3\frac{m^2k}{r^5}\,\frac{0{\cdot}817}{(0{\cdot}577^2+0{\cdot}817^2)^3}+3\frac{m^2k}{r^5}\,\frac{0{\cdot}817}{(1{\cdot}154^2+0{\cdot}817^2)^3}+\cdots\\ &=(2{\cdot}450+0{\cdot}306+0{\cdot}181+0{\cdot}039+0{\cdot}011+0{\cdot}014+0{\cdot}005\\ &\qquad+0{\cdot}005+0{\cdot}004+0{\cdot}002+0{\cdot}002+0{\cdot}002+0{\cdot}001\\ &\qquad+0{\cdot}001)\frac{m^2k}{r^5}=3{\cdot}023\,\frac{m^2k}{r^5}=F_1.\end{aligned}\right\}\quad(5)$$

Die Anziehung, welche die unter dieser ersten Schicht liegende zweite Schicht Molekeln auf dieselbe Molekel ausübt, wird folgendermassen berechnet.

Im Projektionspunkte P_2 (Fig. 3) gibt es eine Molekel, a ist also gleich 0. Dann folgen 6 Punkte im Abstand $1\,r$ von P_2. Die folgenden 6 Punkte sind in der Entfernung von $a = 1{\cdot}732\,r$. Die folgende Tabelle 2 enthält die Anzahl und die Abstände der Punkte auf obige Weise gemessen.

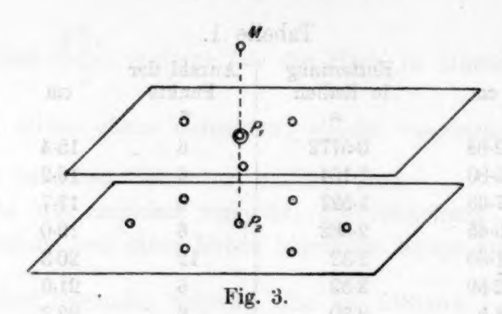


Fig. 3.

Tabelle 2.

Anzahl n	cm	Abstand a	Anzahl n	cm	Abstand a
1	0	0	6	17·4	3·48
6	5·0	1·000	12	18·0	3·60
6	8·60	1·732	6	20·0	4·00
6	10·0	2·000	12	22·0	4·40
12	13·3	2·66	12	23·0	4·60
6	15·0	3·00			

Wenn wir wie früher nach der Formel:

$$n\,\frac{m^2k}{r^5}\cdot\frac{k}{(a^2+k^2)^3}$$

rechnen, indem wir für k den Wert $2\sqrt{2/3} = 1·634$ und für n und a die Tabellenwerte einsetzen, so bekommen wir bis $a = 4·40$ berechnet:

$$\left.\begin{aligned} F_2 = (0·086 + 0·198 + 0·055 + 0·033 + 0·021 + 0·006 + 0·003 \\ + 0·004 + 0·001 + 0·002)\,\frac{m^2k}{r^5} = 0·409\,\frac{m^2k}{r^5}\,. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Hier sind willkürlich nur die Molekeln bis ca. $a = 4·2$ mitgenommen, d. h. von den verschiedenen Schichten werden nur die Molekeln mitgenommen, die innerhalb einer Halbkugel mit dem Radius $4·5\,r$ um die betreffende Molekel liegen (Fig. 4). Wenn man die Schichtenradien nach einer Zeichnung misst, so werden von der ersten Schicht die Molekeln bis $a = 4·4$ genommen, von der zweiten bis $a = 4·2$, von der dritten bis $a = 3·8$, von der vierten bis $a = 3·2$ und von der fünften Schicht bis $a = 2·0$. Die Anziehungen der übrigen Molekeln werden dann als Rest auf andere Weise berechnet und zugefügt. Dieses rührt daher, dass es sehr mühsam wäre, die Anziehungen insbesondere der weit entfernten Schichten genau direkt zu berechnen.

Die Anziehung der dritten Schicht bis $a = 3·8$ wird nach der frühern Formel und den Angaben in der Tabelle 1 berechnet. Die Summe wird:

$$F_3 = \left.\begin{array}{l}(0{\cdot}028 + 0{\cdot}018 + 0{\cdot}025 + 0{\cdot}013 + 0{\cdot}005 + 0{\cdot}008 + 0{\cdot}003 \\ \quad + 0{\cdot}004 + 0{\cdot}003 + 0{\cdot}002 + 0{\cdot}001)\dfrac{m^2 k}{r^5} = 0{\cdot}110\dfrac{m^2 k}{r^5}.\end{array}\right\} \quad (7)$$

Die Anziehung der vierten Schicht auf dieselbe Molekel wird bis $a = 3{\cdot}2$ nach der Tabelle 2 berechnet:

n	*a*	*k*	*F*
1	0	3·268	0·0027
6	1·00	3·268	0·0124
6	1·732	3·268	0·0078
6	2·00	3·268	0·0062
12	2·66	3·268	0·0071
6	3·0	3·268	0·0025
			0·040

$$F_4 = 0{\cdot}040\frac{m^2 k}{r^5}. \quad (8)$$

Die Anziehung der fünften Schicht bis $a = 2$ ist nach der Tabelle 1 berechnet:

n	*a*	*k*	*F*
3	0·577	4·085	0·0025
3	1·154	4·085	0·0021
6	1·527	4·085	0·0037
6	2·082	4·085	0·0027
			0·0110

$$F_5 = 0{\cdot}0110\frac{m^2 k}{r^5}. \quad (9)$$

Die gegen die Schichten senkrechte Komponente der Anziehungen aller Molekeln, die innerhalb einer Halbkugel mit dem Halbdurchmesser $4{\cdot}5\,r$ sich befinden, ist also:

$$F_s = (3{\cdot}023 + 0{\cdot}409 + 0{\cdot}110 + 0{\cdot}040 + 0{\cdot}011)\frac{m^2 k}{r^5} = 3{\cdot}593\frac{m^2 k}{r^5}. \quad (10)$$

Die Anziehung der übrigen berechnen wir approximativ so, dass wir sie auf konzentrischen Halbkugeloberflächen, deren Abstand r ist, angeordnet denken (wie in Fig. 4). Auf der Oberfläche mit dem Radius $5\,r$ befinden sich im Mittel $2\pi 5^2\sqrt{2}$. Der Faktor $\sqrt{2}$ rührt, wie früher gezeigt, daher, dass die Molekelanordnung tetraedrisch und nicht hexaedrisch gedacht wird. Die Anziehung dieser Molekeln ist:

$$2\pi 5^2\sqrt{2}\cdot\frac{m^2 k}{(5\,r)^5} = 2\sqrt{2}\pi\cdot\frac{m^2 k}{r^5}\cdot\frac{1}{5^3}.$$

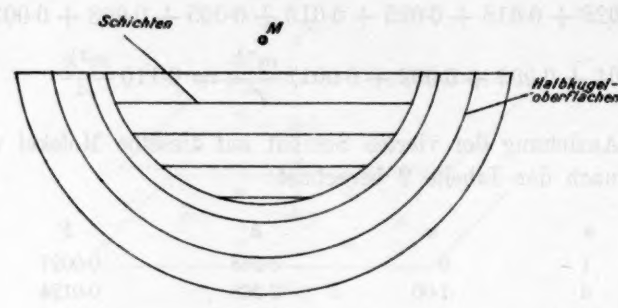


Fig. 4.

Die senkrechte Komponente ist aber nur die Hälfte davon, wie man aus dem Folgenden sieht.

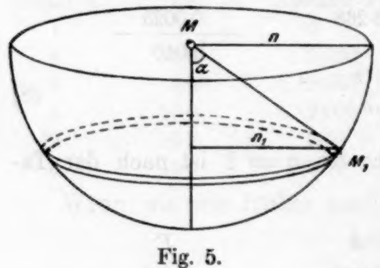


Fig. 5.

Bezeichnen wir die Attraktion zwischen zwei Molekeln M und M_1 (Fig. 5) mit $F = \frac{m^2 k}{(nr)^5}$, so ist die senkrechte Komponente $F' = F . \cos \alpha$. Der schmale Kreis, wohin M_1 gehört, enthält $2\pi n_1 . n\, d\alpha$ - Molekeln, wo $n_1 = n . \sin \alpha$ ist, also $2\pi n^2 \sin \alpha d\alpha$-Molekeln. Die senkrechte Komponente der Attraktion des Kreises (= einer schmalen Kugelzone) ist also:

$$dF' = F . \cos \alpha . 2\pi n^2 \sin \alpha d\alpha,$$

oder wenn man zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ integriert:

$$F' = F . \pi n^2 \int 2 \sin \alpha \cos \alpha d\alpha = F\pi n^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} . \sin^2 \alpha = \pi n^2 F,$$

also die Hälfte von $2\pi n^2 F$, welche die gesamte Anziehungskraft darstellt.

Wenn man diesen Faktor $^1/_2$ einführt, so bekommt man für die senkrechte Anziehung aller Halbkugeloberflächen ausserhalb $4{\cdot}5\, r$:

$$\left. \begin{aligned} F_0 &= \sum_5^\infty \frac{1}{2}\, 2\pi \sqrt{2}\, n^2 \frac{m^2 k}{(nr)^5} = \frac{\pi \sqrt{2}\, m^2 k}{r^5} \sum_5^\infty \frac{1}{n^3} \\ &= \frac{\pi \sqrt{2}\, m^2 k}{r^5} \cdot 0{\cdot}034 = 0{\cdot}151 \frac{m^2 k}{r^5}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Eine planbegrenzte Menge Molekeln übt also auf eine oberhalb der Grenzfläche im Abstand $\sqrt{^2/_3}\, r$ befindliche Molekel die senkrechte Anziehung:

$$F = F_s + F_0 = (3{\cdot}593 + 0{\cdot}151)\frac{m^2 k}{r^5} = 3{\cdot}744\,\frac{m^2 k}{r^5}. \qquad (12)$$

Eine andere Berechnungsweise für diesen Wert ist die folgende. Man rechnet erst die gesamte Anziehung der ersten Schicht. Wir hatten dieselbe bis $a = 4{\cdot}5\,r$ zu $3{\cdot}023\,\frac{m^2 k}{r^5}$ gefunden. Die übrigen Molekeln erhöhen diesen Wert sehr wenig, wie aus dem Folgenden hervorgeht. Wir denken die übrigen Molekeln in Kreisen angeordnet mit dem Abstand r, dann enthält jeder Kreis im Mittel $2\pi a \frac{2}{\sqrt{3}}$ Molekeln, wenn sein Halbdurchmesser ar ist. Den Faktor $\frac{2}{\sqrt{3}}$ kann man auf gleiche Weise, wie früher gezeigt, herleiten, und rührt derselbe von der tetraedrischen Anordnung der Molekeln her.

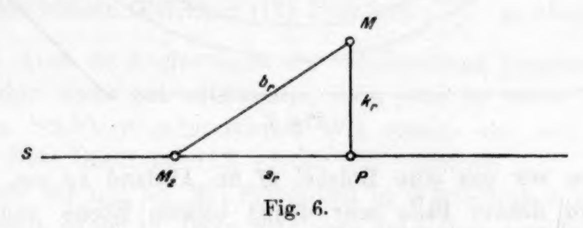


Fig. 6.

In Fig. 6 ist M die Molekel und S die Schicht. Der Kreis mit dem Halbmesser ar hat $2\pi a \frac{2}{\sqrt{3}}$ Molekeln mit der Anziehung $\frac{m^2 k}{(br)^5}$ und der senkrechten Komponente $\frac{m^2 k}{(br)^5}\cdot\frac{k}{b}$, wo $b = \sqrt{a^2 + k^2}$ ist. Die senkrechte Komponente ist also:

$$\frac{4\pi a}{\sqrt{3}}\cdot\frac{m^2 k}{r^5}\cdot\frac{k}{(a^2 + k^2)^3} \quad \text{oder:} \quad \frac{4\pi}{\sqrt{3}}\cdot\frac{k}{a^5}\cdot\frac{m^2 k}{r^5},$$

weil k gegen a klein ist. Von $a = 5$ bis $a = \infty$ wird die Summe der Anziehungen aller übrigen Molekeln:

$$\frac{4\pi k}{\sqrt{3}}\cdot\sum_5^\infty \frac{1}{a^5}\cdot\frac{m^2 k}{r^5} = \frac{4\pi k}{\sqrt{3}}\cdot 0{\cdot}0007\cdot\frac{m^2 k}{r^5}$$

$$= \frac{4\pi\cdot\sqrt{\frac{2}{3}}}{\sqrt{3}}\cdot 0{\cdot}0007\cdot\frac{m^2 k}{r^5} = 0{\cdot}004\,\frac{m^2 k}{r^5}$$

und wenn dies zu der frühern Gleichung addiert wird, ergibt sich für die gesamte senkrechte Anziehung der ersten Schicht:

$$F_1 = 3{\cdot}027\,\frac{m^2 k}{r^5} \tag{13}$$

Unter gewissen Voraussetzungen ist die Anziehung einer Schicht auf eine Molekel umgekehrt proportional der $(n-2)$ten Potenz des Abstandes, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

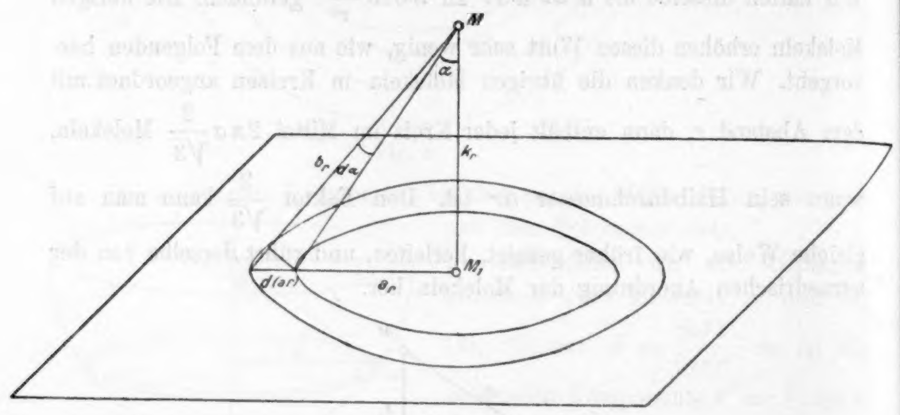


Fig. 7.

Denken wir uns eine Molekel M im Abstand kr von einer mit Molekeln in diesem Falle sehr dicht besäten Ebene und um den Projektionspunkt M_1 der Molekel einen Kreis mit dem Halbmesser ar und Breite $d(ar)$ (Fig. 7). Die Anzahl der Molekeln darin ist $2\pi a\,da.c$, wo c eine Konstante ist. Die senkrechte Anziehung des Kreises auf die Molekel ist: $\quad dF = 2\pi a\,da\cdot c\cdot \frac{m^2 k}{(br)^n}\cdot\frac{k}{b}.$

Nun ist aber:

$$da = \frac{b\,d\alpha}{\cos\alpha},\quad \frac{k}{b} = \cos\alpha,\quad \frac{a}{b} = \sin\alpha$$

und also: $\quad b = \frac{k}{\cos\alpha} \quad$ und: $\quad a = \frac{k\sin\alpha}{\cos\alpha}.$

Diese Werte in die Gleichung eingeführt geben:

$$dF = 2\pi\cdot\frac{k\sin\alpha}{\cos\alpha}\cdot\frac{k\,d\alpha}{\cos^2\alpha}\cdot c\cdot\frac{m^2 k\cos^n\alpha}{r^n k^n}.\cos\alpha$$

$$= 2\pi\cdot\frac{1}{k^{n-2}}\cdot\frac{m^2 k}{r^n}\cdot\sin\alpha\cos^{n-2}\alpha\,d\alpha,$$

oder integriert:

$$F = 2\pi c\,\frac{1}{k^{n-2}}\cdot\frac{m^2 k}{r^n}\int\sin\alpha\cos^{n-2}\alpha\,d\alpha. \tag{14}$$

Hier haben wir $n = 5$ angenommen, und ist also die Anziehung umgekehrt der dritten Potenz der Entfernung k proportional. Wir hatten $F_1 = 3{\cdot}027\,\frac{n^2 k}{r^5}$, also ist die Anziehung der zweiten Schicht:

$$F_2 = \frac{1}{2^3} \cdot 3{\cdot}027\,\frac{m^2 k}{r^5} = 0{\cdot}378\,\frac{m^2 k}{r^5},$$

$$F_3 = \frac{1}{3^3} \cdot 3{\cdot}027\,\frac{m^2 k}{r^5} = 0{\cdot}112\,\frac{m^2 k}{r^5},$$

$$F_4 = 0{\cdot}047\,\frac{m^2 k}{r^5}, \quad F_5 = 0{\cdot}024\,\frac{m^2 k}{r^5} \text{ usw.}$$

Die Summe der Anziehungen wird:

$$F = \sum \frac{1}{k^3} \cdot 3{\cdot}027\,\frac{m^2 k}{r^5} = 1{\cdot}21\,.\,3{\cdot}027\,\frac{m^2 k}{r^5} = 3{\cdot}66\,\frac{m^2 k}{r^5}, \quad (15)$$

was mit der frühern Gleichung (12) $F = 3{\cdot}74\,\frac{m^2 k}{r^5}$ ziemlich gut übereinstimmt. Auch die Anziehungen der verschiedenen Schichten stimmen hier und dort recht gut miteinander, doch sind im ersten Falle nicht die ganzen Schichten mitgerechnet. Wir können also mit guter Annäherung diese Gleichung (15) anstatt (12) benutzen.

Denken wir uns ein Mol Flüssigkeit in Würfelform, wie in Fig. 8, und erwärmen es um 1°. Dann wird dazu die molare spezifische Wärme C verbraucht, und das Volumen wird um den Volumausdehnungskoeffi-

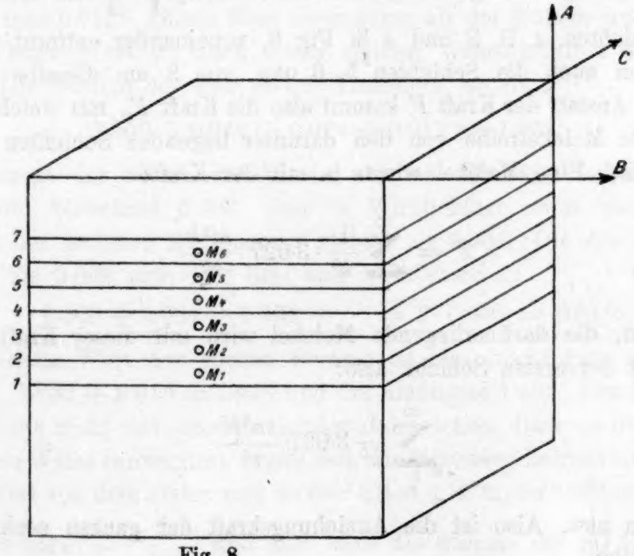


Fig. 8.

zient $\beta = 3\alpha$ grösser, oder der Abstand der Molekeln wird um die Strecke αr grösser. Für die folgende Herleitung denken wir uns erst die Schichten in einer Richtung voneinander entfernt und dann in den übrigen zwei senkrechten Koordinatrichtungen. Die Kraft, mit welcher eine Molekel von den darunterliegenden Schichten angezogen wird, ist nach (15) $F = 3{\cdot}66\,\frac{m^2 k}{r^5}$. Wenn die Anzahl der Molekeln in einer entsprechend gewählten Würfelkante n_1 ist, so ist dieselbe in einer zweiten $n_2 = \frac{2}{\sqrt{3}}\,n_1$, weil die Molekelreihen in Entfernung von $\frac{\sqrt{3}}{2}\,r$ voneinander sind, wie früher gefunden worden. In der dritten Koordinatrichtung gibt es dann $\sqrt{\frac{3}{2}}\,n_1 = n_3$ Molekeln oder Schichten, weil die Schichten voneinander $\sqrt{\frac{2}{3}}\,r$ entfernt sind. In einer Schicht gibt es also $n_1\,n_2$-Molekeln, und die Kraft, mit welcher eine Schicht also angezogen wird, ist $F.n_1\,n_2$. Der Abstand dieser Schichten war $\sqrt{\frac{2}{3}}\,r$ und die Strecke, die dieselben bei 1° Erwärmung voneinander entfernt werden, ist $\sqrt{\frac{2}{3}}\,r\alpha$. Die dazu nötige Energiemenge ist also $F.n_1\,n_2.\sqrt{\frac{2}{3}}\,r\alpha$. Wenn aber zwei Schichten, z. B. 3 und 4 in Fig. 8, voneinander entfernt werden, so werden auch die Schichten 5, 6 usw. von 3 um dieselbe Strecke entfernt. Anstatt der Kraft F kommt also die Kraft F_r, mit welcher eine senkrechte Molekelreihe von den darunter liegenden Schichten festgehalten wird. Eine Molekel wurde ja mit der Kraft:

$$F = \sum_1^\infty \frac{1}{k^3}\cdot 3{\cdot}027\,\frac{m^2 k}{r^5}$$

angezogen, die darüberliegende Molekel wird mit dieser Kraft minus der Kraft der ersten Schicht, also:

$$\sum_2^\infty \frac{1}{k^3}\,3{\cdot}027\,\frac{m^2 k}{r^5}$$

angezogen usw. Also ist die Anziehungskraft der ganzen senkrechten Molekelreihe:

$$\left.\begin{aligned} F_r &= \left(\sum_1^\infty \frac{1}{k^3} + \sum_2^\infty \frac{1}{k^3} + \sum_3^\infty \frac{1}{k^3} + \cdots\right) 3{\cdot}027\,\frac{m^2 k}{r^5} = \\ &= \sum_1^\infty \frac{1}{k^2} \cdot 3{\cdot}027\,\frac{m^2 k}{r^5} = 1{\cdot}64\,.\,3{\cdot}027\,.\frac{m^2 k}{r^5} \\ &= 4{\cdot}96\,\frac{m^2 k}{r^5}. \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Den Wert $\sum \frac{1}{k^2} = 1{\cdot}64$ habe ich auf folgende Weise berechnet:

$$\sum \frac{1}{k^2} = \left(\frac{1}{1} + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \cdots \frac{1}{10^2}\right) + \left(\frac{1}{11^2} + \cdots + \frac{1}{20^2}\right) +$$

$$\left(\frac{1}{21^2} + \cdots + \frac{1}{40_2}\right) + \left(\frac{1}{41^2} + \cdots + \frac{1}{80^2}\right) + \left(\frac{1}{81^2} + \cdots + \frac{1}{160^2}\right) + \cdots$$

Der Wert der ersten zehn Glieder ist direkt summiert 1·550. Die Summe der nächsten zehn Glieder ist 0·0464 und die der folgenden dritten Klammer 0·024. Von den folgenden Klammern enthält eine immer doppelt mehr Glieder als die vorhergehende und die vierte Klammer also 40 Glieder $\left(\frac{1}{41^2} + \cdots + \frac{1}{80^2}\right)$. Der aus den Grenzwerten berechnete Mittelwert ist 0·00038, und die Summe wäre also 0·0152. Teilt man aber die Klammern in Gruppen von zehn Gliedern und berechnet wieder auf gleiche Weise aus Mittelwerten die Summe, so bekommt man 0·0126. Dieser Wert ist genauer als der frühere und kleiner. Der richtige Wert ist noch etwas kleiner, wahrscheinlich sehr nahe 0·012. Die Summe der vier ersten Klammern ist also:

$$1{\cdot}550 + 0{\cdot}046 + 0{\cdot}024 + 0{\cdot}012 = 1{\cdot}632.$$

Die Summe der 80 Glieder in der fünften Klammer ist nach dem Mittelwert berechnet 0·008, aber in Wirklichkeit etwas kleiner. Die Summe der sechsten Klammer ist kleiner als 0·004. Die der folgenden kleiner als 0·002 usw. Der Rest also ist höchstens:

$$0{\cdot}008 + 0{\cdot}004 + 0{\cdot}002 + \cdots = 2\,.\,0{\cdot}008 = 0{\cdot}016.$$

Der höchste Wert der ganzen Summe ist also (nicht ganz streng bewiesen) $1{\cdot}632 + 0{\cdot}016 = 1{\cdot}648$ und der niedrigste 1·632. Der Mittelwert 1·64 dürfte nicht viel von dem richtigen abweichen. Dass die obige Reihe auf diese Weise konvergiert, ergibt sich aus folgenden Betrachtungen. Der Mittelwert von dem ersten und letzten Glied z. B. in der fünften Klammer ist sehr nahe $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{80^2}$, und also wäre die Summe der 80 Glieder:

$$80 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{80^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{80}.$$

Auf gleiche Weise bekommt man für die Summe der sechsten Klammer $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{160}$, also die Hälfte, wenn man das letzte Glied bei der Berechnung des Mittelwerts vernachlässigt. Der Rest hat also die Form:

$$n + \frac{n}{2} + \frac{n}{4} + \cdots,$$

welche konvergiert, und deren Summe $2n$ ist.

Bei der Erweiterung einer Spalte in unserem Würfel würde also die Energiemenge $F_r . n_1 n_2 \sqrt{\frac{2}{3}} r\alpha$ verbraucht. Solche Spalten gibt es aber in dieser A-Richtung n_3, und also braucht man, um die Schichten in der Richtung A voneinander zu entfernen, die Energiemenge:

$$F_r n_1 n_2 n_3 \sqrt{\frac{2}{3}} r\alpha = Fr . N . \sqrt{\frac{2}{3}} r\alpha,$$

weil $n_1 n_2 n_3 = N =$ die Anzahl der Molekeln in einem Mol ist. Um den Würfel in den andern Richtungen B und C ebensoviel auszudehnen, oder die Schichten voneinander zu entfernen, braucht man eine Energiemenge, deren Betrag aber nicht ohne weiteres berechenbar scheint, denn die Anordnung der Molekeln ist verschieden. Man kann sich aber vorstellen, dass der Würfel in der Richtung B in n_3-Lamellen verteilt ist. Dann enthält jede Lamelle oder Schicht im Mittel $n_1 . n_2$-Molekeln, und auch der Abstand der Lamellen ist derselbe, wie im vorigen Fall, nur die Anordnung der Molekeln ist verschieden. Man wird wenigstens mit guter Annäherung behaupten können, dass die zur Ausdehnung in dieser Richtung erforderliche Arbeit auch dieselbe ist wie im vorigen Fall. Dann ist auch die ganze Ausdehnungsarbeit in allen drei Richtungen bei 1° Erwärmung für ein Mol das Dreifache des vorigen Wertes und also:

$$\left. \begin{aligned} & Fr . N . \sqrt{\frac{2}{3}} r . 3\alpha = Fr . N . \sqrt{\frac{2}{3}} r\beta \\ & = 4{\cdot}96 . \frac{m^2 k}{r^5} . N . \sqrt{\frac{2}{3}} r\beta = 4{\cdot}05 . N . \beta . \frac{m^2 k}{r^4} = C_1{}^{1)}, \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

wenn wir diesen Anteil der spezifischen Wärme mit C_1 bezeichnen.

Ausser diesem Anteil C_1, der zum Entfernen der Molekeln von-

[1]) Der Zahlenfaktor 4·05 ist nicht ganz exakt, weil er nicht aus Berechnungen (12) von Molekel zu Molekel stammt, und sollte wohl etwas grösser sein.

einander verbraucht wird, geht ein anderer Teil zur Vermehrung der Bewegungsenergie der Molekeln und ein dritter wird zu andern Zwecken, sagen wir intramolekular verbraucht wird. Der zweite Teil ist etwa 10·53 Joule = 2·52 Grammkalorien pro Mol, und ich habe denselben auf folgende Weise berechnet. Aus Landolt-Börnsteins Tabellen habe ich für einen Stoff die Molekelgeschwindigkeit gesucht, deren Quadrat, mit dem halben Molargewicht multipliziert, die Bewegungsenergie der Molekeln bei einer bestimmten Temperatur gibt. Diese, durch die absolute Temperatur dividiert, gibt den Zuwachs der Bewegungsenergie pro Grad und Mol. Von den Tabellenangaben stimmen nur die von Steudel und L. Meyer und Schumann miteinander, und ich habe deshalb den Mittelwert von deren Berechnungen für viele Stoffe genommen. Als Beispiel möge hier die folgende Berechnung dienen. Äthylbromid hat bei 38·4° = 311·4° A. die Molekelgeschwindigkeit 24530 cm/s und das Molargewicht 109. Die gesuchte Konstante ist also:

$$\tfrac{1}{2} \cdot 109 \cdot \frac{24530^2}{311{\cdot}4} = 10{\cdot}53 \text{ Joule} = 2{\cdot}52 \text{ kal.}$$

Wenn wir den intramolekularen Anteil mit C_2 bezeichnen, so ist:

$$C_1 = C - 2{\cdot}52 - C_2 \text{ kal.},$$

und die Gleichung (17) wird also:

$$C_1 = C - 2{\cdot}52 - C_2 = 4{\cdot}05 \,.\, N \,.\, \beta \frac{m^2 k}{r^4}. \tag{18}$$

Berechnung der Verdampfungswärme. Berechnen wir jetzt die Energiemenge, welche erforderlich ist, um eine Molekel aus der Flüssigkeitsoberfläche weit zu entfernen, oder ihre Verdampfungswärme. Es wird angenommen, dass diese Arbeit die halbe Verdampfungswärme darstellt, weil die Fortschaffung der Molekel aus dem Innern in die Oberfläche ebensoviel Arbeit erfordert. Dies ist nur zum Teil richtig. Bringt man nämlich eine Molekel in die Oberfläche, so bleibt ihr Platz leer, und wenn andere Molekeln ihn einnehmen, also näher aneinanderrücken, wird wieder Energie gewonnen, deren Betrag nicht ohne weiteres bekannt ist. Ich habe eine andere Betrachtungsweise benutzt, wobei alle Energieänderungen im Gebilde berechnet werden. Denkt man sich die Molekeln aus der Oberfläche reihen- und schichtenweise entfernt und berechnet das mittlere Potential einer derselben, so braucht man dieselben nicht an die Oberfläche aus dem Innern zu bringen, und die Rechnung wird einfach. Nun ist hier aber folgendes zu bemerken. Wenn wir von einer ebenen Oberflächenschicht Molekeln einzeln und reihenweise fortnehmen, so kommen wir bald zu folgender mittlern

Lage der Molekeln, welche für die überwiegende Mehrzahl der Molekeln gilt. Von der obersten Schicht ist ein Teil fort, und von der Reihe, zu welcher die zu entfernende Molekel gehört, ist auch ein Teil fort. Also kann bei der Berechnung des Potentials nur die Hälfte der obersten Schicht mitgenommen werden und dazu alle untern Schichten als ganze. In Wirklichkeit geschieht ja die Verdampfung nicht so, wie es auch keine ruhenden Molekeln usw. gibt, was auch vorausgesetzt ist. Diese ist aber nur eine von den möglichen Annahmen, die nötig sind, wenn man sich überhaupt auf solche Rechnungen einlässt. Weil das Potential nur auf dem Abstand der Molekeln beruht, und der Wert nicht von dem Wege der Fortschaffung oder der Bewegung der Molekeln beeinflusst wird, so musste man auf diesem Wege richtige Ergebnisse bekommen. Denn wenn die Molekeln ihre Bewegungsenergie plötzlich verlören, ohne dass ihre gegenseitige Distanzenergie sich verändern würde, so würden sie im Mittel die eben beschriebene Lage mit tetraedrischer Anordnung einnehmen.

Wenn eine Molekel von einer andern weit entfernt wird, so braucht man dazu die Energiemenge $\frac{m^2 k}{4 r^4}$. In einer Schicht gibt es 6 Molekeln im Abstand r von der betreffenden Molekel, 6 Molekeln im Abstand $1{\cdot}732\,r$ usw. nach der Tabelle 2, also n-Molekeln im Abstand a. Also haben wir für den Einfluss der ersten Schicht $n \cdot \frac{m^2 k}{4(ar)^4}$, wenn alle Werte der Tabelle eingeführt werden bis $a = 4{\cdot}5$ bekommen wir:

$$P_1 = \frac{m^2 k}{4 r^4}\left(6 \cdot \frac{1}{1^4} + 6 \frac{1}{1{\cdot}732^4} + 6 \frac{1}{2^4} + 12 \frac{1}{2{\cdot}66^4} + \cdots\right)$$

$$= \frac{m^2 k}{4 r^4}(6{\cdot}000 + 0{\cdot}690 + 0{\cdot}375 + 0{\cdot}240 + 0{\cdot}074 + 0{\cdot}041 + 0{\cdot}071 + 0{\cdot}024 + 0{\cdot}032 + 0{\cdot}027).$$

Die Hälfte des Potentials der ersten Schicht ist also:

$$\frac{1}{2} P_1 = \frac{1}{2} \cdot \frac{m^2 k}{4 r^4} \cdot 7{\cdot}547 = 0{\cdot}944 \frac{m^2 k}{r^4}. \tag{19}$$

Das Potential der zweiten Schicht kann, wie leicht ersichtlich, nach der Formel:

$$n \cdot \frac{1}{(a^2 + k^2)^2} \cdot \frac{m^2 k}{4 r^4}$$

berechnet werden, wenn man nacheinander die Werte der Tabelle 1 für n und a nimmt und beobachtet, dass hier $k = \sqrt{2/3}\, r = 0{\cdot}817$ ist. Man bekommt bis $a = 4{\cdot}4$:

$$P_2 = \frac{m^2 k}{4 r^4}\left(3 \cdot \frac{1}{(0{\cdot}577^2 + 0{\cdot}817^2)^2} + 3 \frac{1}{(1{\cdot}154^2 + 0{\cdot}817^2)^2} + \cdots\right)$$

$$= \frac{m^2 k}{4 r^4}(3{\cdot}000 + 0{\cdot}750 + 0{\cdot}667 + 0{\cdot}240 + 0{\cdot}083 + 0{\cdot}122 + 0{\cdot}037$$

$$+ 0{\cdot}058 + 0{\cdot}048 + 0{\cdot}035 + 0{\cdot}027 + 0{\cdot}050 + 0{\cdot}020 + 0{\cdot}014),$$

$$P_2 = \frac{m^2 k}{4 r^4} \cdot 5{\cdot}151 = 1{\cdot}288 \frac{m^2 k}{r^4}. \tag{20}$$

Für die dritte Schicht ist $k = 2\sqrt{2/3} = 1{\cdot}637$, und wenn man in die Formel:

$$n \cdot \frac{1}{(a^2 + k^2)^2} \cdot \frac{m^2 k}{4 r^4}$$

die Werte für n und a von der Tabelle 2 nacheinander einsetzt bis $a = 3{\cdot}8$, so bekommt man das Potential:

$$P_3 = \frac{m^2 k}{4 r^4} \cdot 1{\cdot}156 = 0{\cdot}289 \frac{m^2 k}{r^4}. \tag{21}$$

Nach der Tabelle 1 berechnet wird das Potential der vierten Schicht bis $a = 3{\cdot}2$:

$$P_4 = \frac{m^2 k}{4 r^4} \cdot 0{\cdot}375 = 0{\cdot}094 \frac{m^2 k}{r^4}. \tag{22}$$

Das Potential der fünften Schicht bis $a = 2$ wird nach der Tabelle 2:

$$P_5 = 0{\cdot}029 \frac{m^2 k}{r^4}. \tag{23}$$

Das gesamte Potential der Halbkugel mit dem Halbmesser $4{\cdot}5\,r$ ist also:

$$P_s = \frac{m^2 k}{r^4}(0{\cdot}944 + 1{\cdot}288 + 0{\cdot}289 + 0{\cdot}094 + 0{\cdot}029) = 2{\cdot}644 \frac{m^2 k}{r^4}. \tag{24}$$

Um das Potential der gesamten Molekelmenge zu bekommen, müssen wir wieder den Rest wie früher berechnen. Die Halbkugeloberfläche mit dem Radius $5\,r$ hat das Potential:

$$\sqrt{2} \,.\, 2\pi 5^2 \frac{m^2 k}{4 (5r)^4},$$

die folgende: $\sqrt{2} \,.\, 2\pi 6^2 \frac{m^2 k}{4 (6r)^4}$ usw.

Das gesamte Restpotential ist:

$$P_r = \sqrt{2} \,.\, 2\pi \frac{m^2 k}{4 r^4} \sum_5^\infty \frac{1}{n^2} = \sqrt{2} \,.\, 2\pi \frac{m^2 k}{4 r^4} \cdot 0{\cdot}22 = 0{\cdot}49 \cdot \frac{m^2 k}{r^4},$$

und das gesamte Potential der Masse ist also:

$$P = P_s + P_r = \frac{m^2 k}{r^4}(2{\cdot}644 + 0{\cdot}49) = 3{\cdot}13\,\frac{m^2 k}{r^4}. \qquad (25)$$

Eine zweite Rechnungsweise für dieses Potential ist ähnlich der schon früher angewandten. Erst berechnen wir das gesamte Potential der zweiten Schicht. Bis $a = 4{\cdot}5$ war es $1{\cdot}288\,\frac{m^2 k}{r^4}$. Die übrigen Molekeln, auf Kreisen angeordnet gedacht, geben das Restpotential:

$$\sum_5^\infty \frac{2}{\sqrt{3}}\cdot 2\pi n\cdot\frac{m^2 k}{4(nr)^4} = \frac{\pi}{\sqrt{3}}\cdot\sum_5^\infty \frac{1}{n^3}\cdot\frac{m^2 k}{r^4} = 0{\cdot}06\,\frac{m^2 k}{r^4},$$

wo $\sum \frac{1}{n^3}$ zu 1·21 berechnet worden ist und also:

$$\sum_5^\infty = 0{\cdot}032.$$

Also ist das gesamte Potential der zweiten Schicht:

$$P_2 = (1{\cdot}288 + 0{\cdot}06)\,\frac{m^2 k}{r^4} = 1{\cdot}35\,\frac{m^2 k}{r^4}. \qquad (26)$$

Aus der Gleichung (14) geht hervor, dass das Potential der Schichten mit der zweiten Potenz der Entfernung abnehmen würde, wenn die Schichten gleichförmige Massen wären, was hier jedoch nicht ganz stimmt. Wenn man den Satz hier doch anwendet, bekommt man für das Potential der dritten Schicht:

$$\frac{1}{2^2}\cdot 1{\cdot}35\,\frac{m^2 k}{r^4} = 0{\cdot}34\,\frac{m^2 k}{r^4},$$

das der vierten:

$$\frac{1}{3^2}\cdot 1{\cdot}35\,\frac{m^2 k}{r^4} = 0{\cdot}15\,\frac{m^2 k}{r^4} \text{ usw.},$$

und das gesamte Potential aller Schichten mit dem halben Potential der ersten Schicht ist:

$$\left(0{\cdot}944 + 1{\cdot}35\sum\frac{1}{k^2}\right)\frac{m^2 k}{r^4} = 3{\cdot}15\,\frac{m^2 k}{r^4} = P, \qquad (26\text{a})$$

was mit der Gleichung (25) gut übereinstimmt und also die gemachte Annahme zum Teil hier berechtigt. Die innere Verdampfungswärme eines Mols ist also, wenn wir den Mittelwert nehmen:

$$L = 3{\cdot}14\,.\,N\cdot\frac{m^2 k}{r^4}. \qquad (27)$$

Dieses ist die Grenzverdampfungswärme, welche bedeutet, dass die Molekeln in den ganzen unendlichen Raum zerstreut werden. Diese De-

finition der Verdampfungswärme stimmt nicht mit der üblichen, welche nur erfordert, dass der Stoff in Gasform übergeht, ohne Beachtung des Raums, welchen der Dampf einnimmt. Mir scheint die übliche Definition nicht ganz angemessen, denn sie kann in einigen Fällen zu einem unbestimmten Betrag der Verdampfungswärme führen. Denken wir uns nämlich einen Stoff bei seiner kritischen Temperatur verdampft, dann nimmt er bei gewöhnlichen Verhältnissen im luftleeren Raum das kritische Volumen ein, und die Verdampfungswärme ist Null. Würde man aber denselben dann in ein grösseres Gefäss strömen lassen, so würde nach den vorigen Betrachtungen höchst wahrscheinlich die Ausdehnung des Dampfs Energie verbrauchen, um die Molekeln voneinander mehr zu entfernen, denn beim kritischen Volumen sind die Molekeln noch nicht so zerstreut, dass die Kohäsion oder Distanzenergie als Null betrachtet werden könnte. Diesen Betrag könnte man versuchen in einem Kalorimeter zu messen. Man könnte davon Schlüsse auf die Molekularattraktion machen, wie nachher eingehender besprochen wird.

Eliminiert man jetzt aus den Gleichungen (18): $C - 2{\cdot}52 - C_2 = 4{\cdot}05 \,.\, N \,.\, \beta \frac{m^2 k}{r^4}$ und (27): $L = 3{\cdot}14 \,.\, N \cdot \frac{m^2 k}{r^4}$ den Faktor $\frac{m^2 k}{r^4}$, so bekommt man:

$$\frac{C - 2{\cdot}52 - C_2}{L\beta} = \frac{4{\cdot}05}{3{\cdot}14} = 1{\cdot}29 = K. \tag{28}$$

Anwendung des Gesetzes $\frac{m^2 k}{r^6}$.

Ich habe die vorige Rechnung mit dem Gesetz $\frac{m^2 k}{r^6}$ wiederholt unter Anwendung der Formel:

$$n \cdot \frac{k}{(a^2 + k^2)^{\frac{7}{2}}} \cdot \frac{m^2 k}{r^6}$$

und Einsetzen der Werte n, a und k aus den Tabellen 1 und 2, und habe dabei gefunden, dass die Anziehung der ersten Schichten im Abstand $k = 0{\cdot}817$ von der Molekel bis $a = 4{\cdot}5$:

$$F_1 = 2{\cdot}805 \frac{m^2 k}{r^6}$$

ist, die der zweiten Schicht bis $a = 4{\cdot}2$:

$$F_2 = 0{\cdot}202 \frac{m^2 k}{r^6} \text{ usw.,}$$

wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

		I	II	
Erste Schicht bis	$a = 4{\cdot}4$	2·804	2·805 bis $a = \infty$	(28a)
Zweite „	„ $a = 4{\cdot}2$	0·202	0·175 „ „	
Dritte „	„ $a = 3{\cdot}8$	0·039	0·035 „ „	
Vierte „	„ $a = 3{\cdot}2$	0·009	0·011 „ „	
Fünfte „	„ $a = 2{\cdot}0$	0·002	0·004 „ „	
		3·056	3·030	

Wie man aus der Gleichung (14) sieht, würden die Anziehungen der Schichten hier mit der vierten Potenz des Abstands der verschiedenen Schichten von der Molekel abnehmen. Unter II sind hier diese Werte nach $\frac{1}{k^4} \cdot 2{\cdot}805$ berechnet, und, wie man sieht, sind diese Werte erst etwas kleiner als die wirklichen. Von I erhält man die Anziehung $3{\cdot}056 \frac{m^2 k}{r^6}$, dazu kommt noch die Restanziehung der Schichten, welche wie früher halbkugeloberflächenweise berechnet sind, und so die Zahl 0·017 gefunden. Die gesamte Anziehung ist also:

$$(0{\cdot}017 + 3{\cdot}056) \frac{m^2 k}{r^6} = 3{\cdot}073 \frac{m^2 k}{r^6}.$$

Nach $\sum \frac{1}{k^4} \cdot 2{\cdot}805 \cdot \frac{m^2 k}{r^6}$ berechnet, wird diese Summe:

$$1{\cdot}0825 \,.\, 2{\cdot}805 \cdot \frac{m^2 k}{r^6} = 3{\cdot}036 \frac{m^2 k}{r^6},$$

also ziemlich gleich der vorigen. Das Mittel wäre:

$$F = 3{\cdot}05 \frac{m^2 k}{r^6}. \tag{29}$$

Dies ist die Anziehung einer Menge von Molekeln auf eine Molekel, die im Abstand $\sqrt{2/3}\, r$ von der Oberfläche ist. Berechnen wir wie früher die Anziehung einer gegen die Oberfläche senkrechten Molekelreihe, so wird dieselbe:

$$F_r = \sum \frac{1}{k^3} \cdot 2{\cdot}805 \frac{m^2 k}{r^6} = 1{\cdot}21 \,.\, 2{\cdot}805 \cdot \frac{m^2 k}{r^6} = 3{\cdot}39 \frac{m^2 k}{r^6}. \tag{30}$$

Von diesem bekommen wir wie früher für die Ausdehnungsarbeit bei 1° Erwärmung:

$$C_1 = C - 2{\cdot}52 - C_2 = F_r \,.\, N \cdot \sqrt{\frac{2}{3}}\, r\beta = 3{\cdot}39 \frac{m^2 k}{r^6} \cdot N \cdot \sqrt{\frac{2}{3}}\, r\beta,$$

$$C - 2{\cdot}52 - C_2 = 2{\cdot}77 \,.\, N \,.\, \beta \cdot \frac{m^2 k}{r^5}. \tag{31}$$

Der Zahlenfaktor dürfte nur wenig vom richtigen abweichen, obgleich dieselbe nach II in der Tabelle (28a) oder der entsprechenden

Gleichung berechnet ist, und nicht nach den richtigen Schichtenwerten, die von Molekel zu Molekel gerechnet werden sollten, was verwickelter ist.

Durch die Potentialrechnung auf frühere Weise ergibt sich für die Hälfte der ersten Schicht $\frac{1}{2} P_0 = 0{\cdot}674 \frac{m^2 k}{r^5}$ bis $a = 4{\cdot}4$, für die zweite ganze Schicht $P_1 = 0{\cdot}832 \frac{m^2 k}{r^5}$ bis $a = 4{\cdot}2$ usw. In der folgenden Tabelle enthält I die Potentiale der verschiedenen Schichten, welche innerhalb einer Halbkugel mit dem Radius $4{\cdot}5\, r$ sich befinden, und II enthält die gesamten Potentiale derselben Schichten bis $a = \infty$ nach der Formel $\frac{1}{k^3} \cdot 0{\cdot}839$ berechnet, indem für k alle ganze Zahlen von 1 aufwärts nacheinander gesetzt werden.

	I	II	
½ Ausgangsschicht bis $a = 4{\cdot}5$	$\frac{1}{2} P_0 = 0{\cdot}674$	0·684 bis $a = \infty$	(32)
Erste Schicht „ $a = 4{\cdot}4$	$P_1 = 0{\cdot}832$	0·839 „ „	
Zweite „ „ $a = 4{\cdot}2$	$P_2 = 0{\cdot}106$	0·105 „ „	
Dritte „ „ $a = 3{\cdot}8$	$P_3 = 0{\cdot}027$	0·031 „ „	
Vierte „ „ $a = 3{\cdot}2$	$P_4 = 0{\cdot}009$	0·013 „ „	
Fünfte „ „ $a = 2{\cdot}0$	$P_5 = 0{\cdot}001$	0·007 „ „	
	$P_s = 1{\cdot}649$		
Das Restpotential	$= 0{\cdot}060$		
	1·709		

Das Potential einer Oberflächenmolekel ist also schichtenweise berechnet $P = 1{\cdot}709 \frac{m^2 k}{r^5}$. Rechnet man aber nach der Gleichung $0{\cdot}684 + 0{\cdot}839 \sum \frac{1}{k^3}$, so bekommt man $1{\cdot}699 \frac{m^2 k}{r^5}$, welche sehr gut mit der frühern übereinstimmt. Nehmen wir den Mittelwert, so können wir setzen $P = 1{\cdot}704 \frac{m^2 k}{r^5}$. Die molare innere Verdampfungswärme ist dann:

$$L = 1{\cdot}704 \cdot \frac{m^2 x}{r^5} \cdot N. \tag{33}$$

Diese Gleichung mit der frühern (31) vereinigt gibt:

$$\frac{C - 2{\cdot}52 - C_2}{L \,.\, \beta} = \frac{2{\cdot}77}{1{\cdot}704} = 1{\cdot}63 = K. \tag{34}$$

Eine Prüfung des Gesetzes $\frac{m^2 k}{r^7}$ würde der Konstante K einen Wert nahe 2 geben, wie eine angenäherte Rechnung gibt, und die folgenden Potenzen geben immer grössere Werte.

Die letzte Gleichung kann man an der Erfahrung prüfen, aber nur in einem solchen Falle, wo C_2, der intramolekulare Energieanteil, Null, bzw. sehr klein ist. Mit grosser Wahrscheinlichkeit trifft das bei solchen Stoffen zu, welche auch im Flüssigkeitszustand nur einatomige Molekeln haben. Das Quecksilber ist ein solcher gut untersuchter Stoff, wo wir Angaben über C, β und L haben. Nach E. Riecke (Physik) ist der Ausdehnungskoeffizient β bei 200° 0·00189 und bei 300° 0·000194, wovon man durch Extrapolation für 358·4° 0·000197 erhält. Für die spezifische Wärme C habe ich den Mittelwert von den Angaben von Naccari und Milthaler (Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen) genommen, weil dieselben bis 200° gehen, und der Mittelwert z. B. auch mit den Winkelmannschen Angaben sehr gut übereinstimmt Bei 200° ist die spezifische Wärme nach Naccari 0·03235 und nach Milthaler 0·03165, also im Mittel 0·0320. Durch Extrapolation bekommt man nach Naccari für 358·4° 0·0316 und nach Milthaler 0·0303, also im Mittel 0·0310. Die wahrscheinlichste molare spezifische Wärme bei 358·4° ist also 0·0310 . 200 = 6·20 kal. Die molare Verdampfungswärme W ist nach Person (Landolt-Börnstein) bei 350° 12400 (vom Jahre 1849) und nach Kurbatoff bei 358·4° 13560 kal. (vom Jahre 1903). Der Mittelwert 13000 kal. dürfte mit einem Fehler von 5% für den Siedepunkt gelten. Von dieser Verdampfungswärme muss die äussere Arbeit subtrahiert werden, um die innere Verdampfungswärme L zu bekommen. Die äussere Arbeit ist nach der Gasgleichung $pv = RT = 8{\cdot}316 \,.\, 10^7\, T$ in absolutem Mass, und also in Grammkalorien $\frac{8{\cdot}316 \,.\, 10^7}{4{\cdot}183 \,.\, 10^7} \cdot T$, oder sehr nahe $2T$. Die innere Verdampfungswärme wäre also:

$$13000 - 2T = 13000 - 2\,.(358{\cdot}4 + 273) = 11737 \text{ kal.}$$

Diese Werte, in die Gleichung (34) eingeführt, geben, wenn wir C_2 als Null annehmen, für Quecksilber bei 358·4°:

$$\frac{6{\cdot}20 - 2{\cdot}52}{11737 \,.\, 0{\cdot}000197} = 1{\cdot}59 = K.$$

Dieser Wert der Konstante stimmt auffallend gut mit der Konstante 1·63 in der Gleichung (34). Die Gleichung sollte auch bei verschiedenen Temperaturen denselben Wert geben, weil sie von der Temperatur unabhängig ist. Doch haben wir leider keine direkte Angabe über Verdampfungswärme bei andern Temperaturen. Ich habe aber eine Gleichung hergeleitet, die gestattet, aus dem spezifischen Volumen die Verdampfungswärme zu bestimmen. Für das Gesetz $\frac{m^2 k}{r^6}$ lautet die Glei-

chung $L_t . v_t^{5/3} = L_0 v_0^{5/3}$, wo v die Räumigkeit bedeutet; sie wird später hergeleitet und geprüft werden. Wenn das Volumen des Quecksilbers bei 200° 1·000 gesetzt wird, so ist es bei 358·4 1·030 und die innere Verdampfungswärme bei 200° ist dann $1{\cdot}030^{5/3} . 11737 = 12336$ kal. Der Ausdehnungskoeffizient war 0·000189, und die molare spezifische Wärme 0·0320 . 200 = 6·40 kal. Diese Werte, in die Gleichung eingeführt, geben:

$$\frac{6{\cdot}40 - 2{\cdot}52}{0{\cdot}000189 . 12336} = 1{\cdot}66 .$$

Bei 0° haben wir $v_0 = 1{\cdot}000$ $v_{358^0} = 1{\cdot}068$ und also die Verdampfungswärme $1{\cdot}068^{5/3} . 11737 = 13098$ kal. Der Ausdehnungskoeffizient ist 0·000179 und die molare spezifische Wärme $C = 6{\cdot}67$. Die Konstante wird also:

$$\frac{6{\cdot}67 - 2{\cdot}52}{0{\cdot}000179 . 13098} = 1{\cdot}77 .$$

Nun sind diese Werte der Konstante bei verschiedenen Temperaturen nicht gleich. Entweder ist die Theorie unrichtig, die zu der Gleichung geführt hat, oder sie ist unvollkommen, so dass hier andere Verhältnisse vorliegen, die in der Gleichung nicht berücksichtigt sind. Nehmen wir an, dass der letztere Fall vorliegt. Wenn die Quecksilbermolekeln im Flüssigkeitszustand zu einem kleinen Teil polymerisiert wären, wie das von andern Stoffen bekannt ist, und zwar mit steigenden Temperaturen immer weniger, so müsste die z. B. bei 0° beobachtete Verdampfungswärme wohl grösser sein als die nach der obigen Formel für 0° aus 358·4° berechnete, weil zum Zerteilen der polymerisierten Molekeln wahrscheinlich Arbeit erfordert wird, und zwar bei niedrigerer Temperatur mehr als bei höherer wie hier. Auch kann man eine hypothetische Korrektion an die spezifische Wärme anbringen und sagen, dass der intramolekulare Anteil C_2 hier nicht ganz Null ist, sondern einen mit steigender Temperatur abnehmenden kleinen Betrag hat, der z. B. auch von polymerisierten Molekeln herrühren kann, wobei dann zur Zerstörung eines Teils derselben bei 1° Erwärmung bei niedrigerer Temperatur mehr Arbeit erfordert wird als bei höherer. Die beiden Korrektionen kommen dann auf eins aus. Nehmen wir eine solche kleine Korrektion an und berechnen sie so, dass die Konstante K bei verschiedenen Temperaturen den gleichen Wert bekommt, so ergibt sich, wenn wir sie beim Siedepunkt = 0 setzen:

$$\text{bei } 358{\cdot}4^0: \quad \frac{6{\cdot}20 - 2{\cdot}52}{11737 . 0{\cdot}000197} = 1{\cdot}59 ,$$

$$\text{bei } 200^0\text{:}\quad \frac{6{\cdot}40 - 2{\cdot}52 - 0{\cdot}17}{12336\,.\,0{\cdot}000189} = 1{\cdot}59,$$

$$\text{bei } 0^0\text{:}\quad \frac{6{\cdot}67 - 2{\cdot}52 - 0{\cdot}42}{13098\,.\,0{\cdot}000179} = 1{\cdot}59.$$

Wie man sieht, ist die Korrektion klein und wächst fast linear mit den Temperaturintervallen. Bei 0^0 ist sie nur 6% von der spezifischen Wärme.

Auch ohne diese Korrektion sprechen diese experimentellen Werte bei Quecksilber für die Annahme, dass die Molekularattraktion dem Gesetze $\frac{m^2 k}{r^6}$ folgt, denn die Potenzen 5 und 7 geben für die Konstante die Werte 1·29 und 2, welche viel von dem hier gefundenen 1·6 abweichen. Wäre die Gleichung richtig, so könnte man mit deren Hilfe in die intramolekularen Energieverhältnisse eindringen. Sie kann dann in die folgende Form geschrieben werden:

$$C_2 = C - 1{\cdot}6\,.\,\beta(W - 2T) - 2{\cdot}52, \tag{35}$$

woraus man den intramolekularen Anteil der spezifischen Wärme berechnen könnte. Ich habe C_2 hier für zwei Stoffe berechnet.

Für flüssiges Chlor ist nach Knietsch zwischen $0 - 24^0 = 0{\cdot}2262.71 = 16{\cdot}1$ kal. Der Ausdehnungskoeffizient ist zwischen $0 - 10^0$ 0·00198 und die Verdampfungswärme W bei 8^0 $62{\cdot}7\,.\,71 = 4450$ kal. Bei 8^0 ist dann:

$$C_2 = 16{\cdot}1 - 1{\cdot}6\,.\,0{\cdot}00198\,(4450 - 2\,.\,281) - 2{\cdot}52 = 1{\cdot}3 \text{ kal.}$$

C_2 wäre also ca. 8% von der ganzen spezifischen Wärme.

Für Chloroform ist $\beta = 0{\cdot}00111$, $C = 0{\cdot}2523\,.\,119{\cdot}5 = 27{\cdot}6$ kal. und $W = 67{\cdot}0\,.\,119{\cdot}5 = 8000$ kal., alle bei 0^0. C_2 wird also gleich 12 kal. oder über 40% von der ganzen spezifischen Wärme. Auch bei andern Stoffen habe ich dasselbe gefunden, nämlich, dass C_2 mit der Atomzahl wächst, was natürlich scheint.

Natürlich kann man an diesen Rechnungen nicht viel Wert beilegen, bevor die Gleichung selbst genauer kontrolliert und mit der Erfahrung allseitig in Übereinstimmung gefunden worden ist. Auch können die Molekeln nicht mehr kugelförmig gedacht werden, sondern haben wahrscheinlich eine mehr oder weniger davon abweichende Gestalt, was nicht ohne Einfluss auf das Ergebnis sein dürfte, obgleich das für die erste angenäherte Rechnung ausser acht gelassen werden kann und muss.

Man kann die gemachten Annahmen auch auf andere Weise an der Erfahrung prüfen. Wenn wir in die Gleichung (31) $C - 2{\cdot}52 - C_2$

$= 2{\cdot}77 . N . \beta . \frac{m^2 k}{r^5}$ die folgenden Werte einführen: $m = \frac{M}{N}$ und $r = \left(\frac{v}{N}\right)^{1/3} k$, wo v das Molarvolumen und k eine Konstante ist und davon herrührt, dass die Anordnung der Molekeln nicht hexaedrisch, sondern tetraedrisch ist, so bekommen wir:

$$\frac{(C - 2{\cdot}52 - C_2)\, v^{5/3}}{\beta} = 2{\cdot}77 . M^2 . N^{2/3} . k \cdot \frac{1}{k} = \text{Konst.} \qquad (36)$$

Die rechte Seite enthält nur Werte, die bei verschiedenen Temperaturen konstant bleiben. Die linke Seite muss also bei verschiedenen Temperaturen einen konstanten Wert geben. Die Gleichung können wir nur bei Quecksilber prüfen, wenn $C_2 = 0$ angenommen wird. Wir haben $v_0^{5/3} = 1{\cdot}000$, $v_{200^0}^{5/3} = 1{\cdot}051$ und $v_{358}^{5/3} = 1{\cdot}116$, und wenn wir die frühern Werte für β und c gebrauchen, so bekommen für die Konstante die Werte bei 0° 23200, bei 200° 21500 und bei 358° 20900. Wenn wir aber die früher benutzte Korrektion anwenden, bekommen wir

$$\text{bei } 0^0: \quad \frac{(6{\cdot}67 - 2{\cdot}52 - 0{\cdot}42)\, 1{\cdot}000}{0{\cdot}000179} = 20900,$$

$$\text{bei } 200^0: \quad \frac{(6{\cdot}40 - 2{\cdot}52 - 0{\cdot}17)\, 1{\cdot}051}{0{\cdot}000189} = 20700,$$

$$\text{bei } 358^0: \quad \frac{(6{\cdot}20 - 2{\cdot}52 - 0)\, 1{\cdot}116}{0{\cdot}000197} = 20900.$$

Mit dieser kleinen hypothetischen Korrektion stimmen also die Werte so wie früher, und in der Tat sind die Beweise identisch. Hier ist nur anstatt der Verdampfungswärme $\frac{1}{v^{5/3}}$ genommen, was dasselbe ist, weil $L . v^{5/3} =$ konstant angenommen war, und danach die Verdampfungswärmen berechnet waren.

Beziehung zwischen den Verdampfungswärmen bei verschiedenen Temperaturen.

Die Gleichung (33) $L = 1{\cdot}704 \cdot \frac{m^2 k}{r^5} . N$ gestattet aber noch eine experimentelle Prüfung der gemachten Annahmen bei beliebigen Stoffen, weil sie die spezifische Wärme nicht enthält. Wir brauchen nur die vorigen Werte für m und r einzuführen und bekommen:

$$L = 1{\cdot}704 \cdot \frac{M^2}{N^2} \cdot \frac{k}{\left(\frac{v}{N}\right)^{5/3} \cdot k} \cdot N$$

$$L . v^{5/3} = 1{\cdot}704 . M^2 k . N^{2/3} . \frac{1}{k} = \text{Konst.} \qquad (37)$$

Hier haben wir die schon benutzte Gleichung, welche gestattet, die innere Verdampfungswärme für verschiedene Temperaturen herzuleiten. Die hier gemeinte Verdampfungswärme ist definitionsgemäss nicht die gewöhnlich definierte wie schon hervorgehoben, denn sie wurde unter der Voraussetzung hergeleitet, dass die Materie vollständig zerstreut wird, was nach der gewöhnlichen Definition nicht nötig ist. Wenn die Verdampfungswärme beim kritischen Punkte Null sein soll, so lautet die Gleichung etwas anders. L_1 ist die Verdampfungswärme der Flüssigkeit, deren Molarvolumen v_1 und Dichte d_1 bei gegebener Temperatur t ist. L_2 ist die Wärme oder Arbeit, die noch zur Zerstreuung des Dampfes von v_2 bis $v = \infty$ bei der Temperatur t gebraucht wird. Dabei ist das Molarvolumen des Dampfes v_2 und die entsprechende Dampfdichte d_2.

Die Gleichung (37) kann geschrieben werden:

$$\frac{L}{d^{5/3}} = K; \quad \text{also ist} \quad \frac{L_1}{d_1^{5/3}} = \frac{L_2}{d_2^{5/3}}$$

oder:

$$\frac{L_1 - L_2}{d_1^{5/3} - d_2^{5/3}} = \frac{L_1}{d_1^{5/3}} = K.$$

Aber nach der üblichen Definition der Verdampfungswärme wird damit nur die Verwandlung der Flüssigkeit in Dampf, dessen Dichte die Dampfdichte bei dieser Temperatur ist, gemeint, also ist sie im kritischen Punkt Null. Diese Verdampfungswärme ist $L_1 - L_2 = L_x$, also bekommenwir für die gewöhnlich definierte innere molare Verdampfungswärme die Gleichung:

$$L_x = (d_1^{5/3} - d_2^{5/3})\, k. \tag{38}$$

Weil bei gewöhnlichen Verhältnissen d_2 sehr klein im Verhältnis zu d_1 ist, kann die Gleichung (37) hier gebraucht werden. Es ist noch zu beachten, dass die Formel nur gilt, wenn keine andern Komplikationen eintreten, z. B. sollte schon die Polymerisation der Molekeln eine Abweichung von der Gleichung zur Folge haben müssen, denn die Zerstörung dieser Molekeln muss ja auch Arbeit erfordern oder geben, und, nehmen wir das erstere an, bei niedrigern Temperaturen mehr als bei höhern, weil die Polymerisation mit steigender Temperatur abnimmt. Wenn man also nach der Gleichung $L_t = \left(\frac{v_0}{v_t}\right)^{5/3} L_0$, welche aus der vorigen hergeleitet ist, die Verdampfungswärme für eine höhere Temperatur berechnet, so müsste man eine grössere bekommen als tatsächlich beobachtet, weil L_0 dann grösser ist als die eigentliche Verdampfungswärme und noch die Depolymerisationswärme enthält,

welche bei verschiedenen Temperaturen von dem Grade der Polymerisation abhängt.

Betrachten wir jetzt, wie die Gleichung mit der Erfahrung übereinstimmt. Wir können nur solche Stoffe prüfen, für welche die Verdampfungswärmen für zwei Temperaturen bestimmt worden sind. Eigene Experimente habe ich nicht ausführen können. Ich habe aus Landolt-Börnsteins Tabellen die Verdampfungswärme W_0 für einen Stoff ausgesucht, aus dieser wurde nach der Formel $L_0 = W_0 - 2T$ die innere Verdampfungswärme berechnet, und dann nach der Gleichung $L_t = \left(\frac{v_0}{v_t}\right)^{5/3} L_0$, wo v_0 und v_t die Molarvolumina oder auch Räumigkeiten darstellen, die Verdampfungswärme für die Temperatur t berechnet. Die berechnete und die in den Tabellen gefundene und da berechnete innere Verdampfungswärme bei t^0 sollten dann übereinstimmen, falls die Gleichung und die Voraussetzungen, aus denen sie hergeleitet war, richtig sind. Nun sind aber leider die Angaben über die Verdampfungswärmen auch für denselben Stoff und dieselbe Temperatur sehr schwankend, stammen von verschiedenen Zeiten und Forschern und sind nach verschiedenen Methoden bestimmt, so dass dieselben schwer zu vergleichen sind. Man muss sich meistens mit groben Schätzungen begnügen und auf einen Fehler von mehrern Prozenten gefasst sein, insbesondere, wenn der Stoff nicht normal ist.

Für Äthylalkohol ist, wenn v_0 bei 0° 1·000 gesetzt wird, v_t bei 78° 1·098 berechnet nach Formeln für kubische Ausdehnung (Landolt-Börnstein) und also $v_t^{5/3} = 1·169$. Die Verdampfungswärme W_0 bei 0° ist nach Regnault 10880 und also die innere Verdampfungswärme $L_0 = 10880 - 2·273 = 10334$ kal. Davon berechnet man nach der Formel die Verdampfungswärme für 78° zu 10334 : 1·169 = 8840 kal. Nach den Tabellen ist die Verdampfungswärme bei 78° nach Andrews 9300, nach Schall 9500, nach Wirtz 9400, nach Favre und Silbermann 9600 und nach Brown 9900, also sehr weit voneinander liegende Werte, welche einen sehr schlechten Anhaltspunkt für die Beurteilung der Formel geben. Der Mittelwert ist $W = 9540$ und also $L = 9540 - 2(273 + 78) = 8838$. Der Wert stimmt merkwürdig gut mit dem nach der Formel berechneten, obgleich das hier doch mehr zufällig sein dürfte. Das Verhältnis $\frac{\text{berechnet}}{\text{gefunden}}$ ist also $1·00 = n$.

Für Methylalkohol ist v bei 50° 1·060 und bei 60° 1·072 · $v_{50}^{5/3}$ ist 1·103 Nach Ramsay und Young ist $W_0 = 9250$, also $L_0 = 8704$ und L_{50} berechnet = 8704 : 1·103 = 7890. Nun ist von Ramsay und Young

bei 50° gefunden $W = 8770$ und $L = 8124$, n ist also 0·972. Bei 60° ist $v^{5/3} = 1·123$, und der berechnete Wert ist $L_{60} = 8704:1·123$ $= 7750$ kal. Ramsay und Young haben gefunden $W_{60} = 269 \cdot 4.32$ $= 8620$ und $L_{60} = 7950$. Also $n = \frac{\text{ber.}}{\text{gef.}} = 0·975$. Die berechneten Werte sind 2—3% kleiner als die gefundenen. Die gefundenen Werte sollten hier gut vergleichbar sein, weil sie von denselben Forschern stammen. Die Formel $L \cdot v^{4/3} = k$ würde hier fast ganz mit der Erfahrung in Übereinstimmung sein, was für die fünfte Potenz im Attraktionsgesetz sprechen würde.

Für Äthyläther ist W_0 nach Regnault 93·5.74 und nach Winkelmann 94·0.74; der Mittelwert ist also 93·8.74 und $L_0 = 93·8.74 - 2.273 = 6394$ kal. v ist bei 34·5° 1·057 und $v^{5/3} = 1·097$. Also ist der berechnete Wert für 34·5° $= 6394:1·097 = 5830$. Wenn wir auf gleiche Weise den Mittelwert aus allen zugänglichen Bestimmungen bei 34·5° nehmen, bekommen wir den folgenden Wert: nach Wirtz ist die Verdampfungswärme 88·39, nach Ramsay und Young 84·5, nach Brix 90·0, nach Andrews 90·45 und nach Favre und Silbermann 91·11; der Mittelwert also $L = 88·9.74 - 2\,(273 + 34·5) = 5963$ und $\frac{\text{ber.}}{\text{gef.}} = n = \frac{5830}{5963} = 0·978$, was kaum sehr genau sein kann. Indessen haben wir hier auch Angaben von Ramsay und Young bei —3·7 und +34·8° also von denselben Forschern stammende Angaben bei verschiedenen Temperaturen. Rechnet man nur mit diesen, so bekommt man $\frac{\text{ber.}}{\text{gef.}} = \frac{5813}{5637} = 1·031$. Also ist der berechnete Wert hier ebensoviel (2—3%) grösser als im vorigen Falle kleiner. Das Gesetz $L \cdot v^2 = k$, was der sechsten Potenz entspricht, würde hier den Angaben von Ramsay und Young besser entsprechen. Bei Methylalkohol war es umgekehrt die vierte Potenz.

Für Aceton haben wir bei 0° zwei übereinstimmende Werte, nämlich nach Regnault 140·5 und nach Winkelmann 139·9; im Mittel also $L_0 = 140·2.58 - 2.373 = 7584$ kal. Die Räumigkeit bei 56·6° ist 1·084 und $v^{5/3} = 1·144$; der berechnete Wert für 56·6° ist also $7584:1·144 = 6630$ kal. Nach Wirtz ist gefunden $125·28.58 - 660$ $= 6606$; also $n = 1·004$, welcher Wert gut stimmt.

Für Wasser ist die Räumigkeit bei 100° 1·043 und $v^{5/3} = 1·043^{5/3}$ $= 1·073$. Der aus den Angaben von Dieterici (10·750), Regnault (10900) und Winkelmann (10600) berechnete Mittelwert der innern Verdampfungswärme bei 0° ist 10200 kal., und die daraus berechnete

Verdampfungswärme bei 100° wäre 10210 : 1·073 = 9510 kal. Der Mittelwert von den Angaben von Favre und Silbermann (9650), Andrews (9700) und Schall (9600) ist 8888, woraus $n = 1{\cdot}070$ sich ergibt, also eine schlechte Übereinstimmung. Das Wasser ist aber ein in vieler Hinsicht anormaler Stoff, so z. B. ist es polymerisiert, und nimmt sein Volumen erst bis + 4° ab und dann zu, was ja in der Formel nicht vorausgesetzt war, und was vielleicht von einer beginnenden Umlagerung der Molekeln zur Eisform herrührt.

Für Benzol ist nach Regnault $L_0 = 109{\cdot}0 . 78 - 546 = 7954$ und die berechnete Verdampfungswärme für 80° $7954 : 1{\cdot}100^{5/3} = 6790$. Der Mittelwert von den Angaben von Wirtz und Schiff ist 6562. Also $n = 1{\cdot}035$. Nach Wirtz allein wird diese Zahl 1·038.

Für Chloroform ist nach Regnault $L_0 = 7455$ und der daraus berechnete Wert für 61° ist $7454 : 1{\cdot}078^{5/3} = 6580$. Nach Wirtz sollte derselbe 6320 sein. Also $n = 1{\cdot}041$.

Für Schwefelkohlenstoff ist nach Regnault und Winkelmann berechnet die Verdampfungswärme bei 46° 5734 und nach Wirtz gefunden 5731, $v = 1{\cdot}000$, nach dem Mittelwert von Wirtz nnd Andrews wird $n = 0{\cdot}983$.

Für Kohlenstofftetrachlorid ist der nach Regnault und Winkelmann für 78° berechnete Wert 6420 kal., und der von Wirtz gefundene 6440. n ist also 0·997, was ein gut stimmender Wert ist.

Für flüssiges Chlor wächst der Ausdehnungskoeffizient sehr rasch. Ich habe noch versucht, nach den Angaben von Knietsch rechnend, die Volumina bei — 22° und + 8° zu bestimmen. Das Volumen bei 22° gleich 1 setzend bekommt man es bei + 8° zu 1·055 und $v^{5/3} = 1{\cdot}093$.

L ist bei — 22° = 4216, und der daraus für + 8° berechnete Wert 4216 : 1·093 = 3860 kal. der gefundene Wert ist 3897. n ist also = 1·009.

Eine Zusammenstellung der vorigen Ergebnisse gibt, wenn nur die aus den Mittelwerten berechneten Werte genommen werden, folgendes. Vgl. S. 572.

Allzuviel Bedeutung hat dieser Mittelwert kaum. Die Schwankungen der n Werte sind aber kaum grösser als die Beobachtungs- und Versuchsfehler.

Andere Angaben habe ich nicht zur Verfügung. Die vorhandenen sprechen wenigstens nicht gegen die Gleichung, aber gestatten kaum, einen bestimmten Schluss zu ziehen. Die Angaben sind, wie schon gesagt, sehr schwankend, und dazu kommt noch, dass die Gleichung unter

	n
Äthylalkohol	1·000
Methylalkohol	0·972
„	0·975
Äthyläther	0·978
Aceton	1·004
Wasser	1·070
Benzol	1·035
Chloroform	1·041
Schwefelkohlenstoff	1·997
Chlor	1·009
Mittel =	1·008

der Voraussetzung hergeleitet ist, dass die Molekeln kugelförmig wären, was ja hier bei beliebigen Stoffen schwerlich zutrifft, obgleich es bei Quecksilber sehr wahrscheinlich ist. Es könnte ja dann geschehen, dass, wenn wir auch ganz exakte Werte für die Verdampfungswärme hätten, die Gleichung dennoch nicht ganz erfüllt würde.

Um eine sichere Entscheidung zu ermöglichen müssten wir genauere Angaben über die innern Verdampfungswärmen für normale Stoffe haben. Auch habe ich gedacht, dass folgendes Verfahren vielleicht angewandt werden könnte, um Entscheidung darin zu bringen, ob die Gleichung $L = (d_1^{5/3} - d_2^{5/3})\, k$ richtig ist, obgleich ich es wegen Mangel an Hilfsmittel nicht selbst ausführen kann. Legt man etwas Stoff in eine kleine geschlossene Kugel, die in einem grössern geschlossenen luftleeren Gefäss sich befindet, und misst in einem Kalorimeter die Wärmemenge L, welche erforderlich ist, um die Stoffmenge in dem grössern Gefäss zu verdampfen, wenn die kleinere Kugel zerstossen oder geöffnet wird, dann könnte man die Konstante k aus dieser Wärmemenge und den Volumina des kleinern und grössern Gefässes, welche umgekehrt den Dichten d_1 und d_2 sich verhalten, berechnen, und bei Variierung der Versuchsbedingungen (Volumina und Stoffmengen) sollte dieselbe Konstante erhalten werden. Temperaturen brauchte man nicht zu variieren, um sicher zu sein, dass keine Komplikationen, Polymerisationen usw. eintreten. Damit die Verdunstung sehr rasch geschehen würde, könnten Stoffe angewandt werden, deren Siedetemperaturen bei gewöhnlicher Temperatur liegen. Das kleine Gefäss könnte eine kleine Glaskugel sein, die man zerstösst, oder ein von aussen aufschliessbares kleines Metallgefäss, das auch so stark gefertigt werden könnte, dass es auch die Ausdehnungswärme der Stoffe beim kritischen Punkt zu bestimmen gestattete.

Folgerungen. Ist a die Anzahl der Molekeln pro qcm, so ist der Binnendruck im Innern der Flüssigkeit $a \,.\, F_r$, wo F_r aus der Gleichung (30) entnommen und gleich $3\,.\,39\,.\,\frac{m^2 k}{r^6}$ ist. a ist gleich $\frac{N^{2/3}}{v^{2/3}}$ und $r = \frac{v^{1/3}}{N^{1/3}}$, also ist $\frac{a}{r} = \frac{N}{v}$.

Der Binnendruck ist:

$$p = a F_r = \frac{a}{r} \,.\, 3{\cdot}39 \frac{m^2 k}{r^5} = \frac{N}{v} \,.\, 3{\cdot}39 \frac{m^2 k}{r^5}$$

oder:

$$pv = 3{\cdot}39 \,.\, N \,.\, \frac{m^2 k}{r^5}\,.$$

Nun ist aber nach der Gleichung (33) $1{\cdot}70 \,.\, N \frac{m^2 k}{r^5} = L$, also ist:

$$pv = 2L \tag{38}$$

welche eine Gleichung zwischen Binnendruck, Molarvolumen und Verdampfungswärme ist. Hier sind nicht alle bestimmenden Faktoren mitgerechnet, z. B. nicht der äussere Druck. Nach der Troutonschen Regel ist die gewöhnliche Verdampfungswärme W eines beliebigen Stoffes dividiert durch die absolute Verdampfungstemperatur, eine konstante Zahl. Also angenähert auch:

$$\frac{L}{T} = k \quad \text{oder:} \quad L = kT,$$

wenn man dieses in die vorige Gleichung einführt, bekommt man:

$$pv = 2kT = R_1 T, \tag{39}$$

welche eine Zustandsgleichung der Flüssigkeiten darstellt. Die Troutonsche Regel wäre also eine Folge der Zustandsgleichung, oder aus der Troutonschen Regel kann gefolgert werden, dass eine solche für Flüssigkeiten gilt. Dies ist ja nur eine rohe Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse, vielleicht könnte eine verbesserte Zustandsgleichung, z. B. eine der van der Waalsschen ähnliche, diese Verhältnisse genauer darstellen.

Schlussbemerkung.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass das Attraktionsgesetz $F_r = \frac{m^2 k}{r^6}$ Gleichungen gibt, die am besten mit der Erfahrung übereinstimmen. Die Potenzen 5 und 7 sind auch nicht ausgeschlossen, insbesondere, wenn die zur Aufstellung der Gleichungen nötigen Neben-

annahmen nicht ganz richtig gewählt sind. Dagegen sind, wenn die obige Denkweise beibehalten wird, die kleinern Potenzen von 4 ab ausgeschlossen. Eine ganz andere Form des Gesetzes ist natürlich auch möglich, so z. B. die von Weber aufgestellte:

$$F = \frac{f}{r^2} + \frac{f}{r^3} + \frac{f}{r^4} + \cdots,$$

aber es ist wahrscheinlich, dass ein Glied von diesen bei verschiedenen Verhältnissen das Bestimmende wird. So z. B. wirken zwei Stoffmengen auf einige Entfernung nach dem Gesetz $\frac{f}{r^2}$ aufeinander ein, und bei Berührung kommt dazu nach unserer Annahme noch das Glied $\frac{f}{r^6}$, welches dann bestimmend wird.

Über den Einfluss der Dissociation auf die Dichte des gesättigten Wasserdampfs.

Von

Konrad W. Jurisch.

(Eingegangen am 11. 1. 13.)

Die Dichte γ des gesättigten Wasserdampfs ist dargestellt worden[1] als Produkt aus dem Dampfraume D_v bei konstantem Volumen mal der Raumerfüllung E:

$$D_v . E = \gamma . \tag{1}$$

Die Dichte erreicht nach graphischer Schätzung ihr Maximum $\gamma = 503{,}24$ bei $T = 985$. Von hier ab bildet die γ-Kurve eine weit ausgedehnte flache Senkung mit einem nicht näher ermittelten Minimum und steigt dann zu ihrer Asymptote $\gamma = 515{,}541.101.677$ an.

Die Abnahme der Dichte in Temperaturen über $T = 985$ kann nur durch Vorgänge herbeigeführt werden, durch welche das Volumen vergrössert, also die Raumerfüllung entsprechend verringert wird. Als solche Vorgänge kommen nur in Betracht: die Dissociation des Wasserdampfs in Wasserstoff und Sauerstoff, und etwaige Zustandsänderungen des Wasserdampfs oder des Wasserstoffs oder des Sauerstoffs oder einiger oder aller drei Stoffe, unter Halbierung des Molekülgewichts und Verdopplung des Volumens.

Drückt man den Gesamtbetrag dieser möglichen Vorgänge, um im Rahmen der Formel (1) zu bleiben, als Volumveränderungen aus, die als Funktion der Temperatur T gedacht sind:

$$\varepsilon = f(T), \tag{2}$$

so erhält man durch Einführung dieser Funktion die Gleichungen:

$$\varepsilon D_v \cdot \frac{E}{\varepsilon} = \gamma, \tag{3}$$

$$D_v . E = \frac{\gamma \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\delta}{\varepsilon} = \gamma_1 . \tag{4}$$

Wenn ε den Verlauf der das Volumen vergrössernden Vorgänge darstellt, so stellt δ den Verlauf der Dichte des gesättigten Wasser-

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie 82, 385 (1913).

dampfs oberhalb 985 dar, wenn keine der genannten Vorgänge einträten.

Der Verlauf der Dichte γ [Gleichung (1)] oberhalb 985 ist nun derart, dass er sich angenähert als Quotient zweier Hyperbelbogen darstellen lässt. Die äusserst komplizierte Formel für γ geht also oberhalb 985 durch Multiplikation mit der Hyperbel ε ebenfalls in eine Hyperbel über.

Wenn man nun annimmt, dass ε bloss den Verlauf der Dissociation[1]) bedeutet; demgemäss ε als Hyperbel darstellt und findet, dass die Werte von $\gamma\varepsilon$ auf einer Hyperbel δ liegen, so darf man schliessen, dass die oben als möglich erwähnten Zustandsänderungen nicht stattfinden, sondern dass die Dissociation allein den Verlauf der Dichte γ [Gleichung (1)] erklärt. Denn wenn ausserdem noch Zustandsänderungen einträten, und deren Wirkungen im Verein mit den Wirkungen der Dissociation erforderlich wären, um die γ-Kurve in eine Hyperbel zu verwandeln, so müsste durch die Dissociation allein eine Kurve entstehen, welche zwischen γ und δ läge, und die daher noch eine Einsenkung aufwiese. Vorgreifend mag erwähnt werden, dass dies nicht

Dissociation des gesättigten Wasserdampfs

Temperatur T	Druck in Atmosphären	Volumen ε	$\log \varepsilon$	Darin unzersetzter Dampf $3 - 2\varepsilon$
985		+1	0	+1
1000	2219	1,007 . 507 . 536	0,003 . 24 . 830 . 4616	0,984 . 984 . 928
1135		1,066 . 139 . 494 . 9		0,867 . 721 . 010 . 2
1150	4013,7	1,071 . 803 . 810 . 2	0,030 . 11 . 529 . 5963	0,856 . 392 . 379 . 6
1273	5958	1,113 . 212 . 585 . 3	0,046 . 57 . 810 . 6112	0,773 . 574 . 829 . 4
1323	6875,2	1,127 . 842 . 792 . 6	0,052 . 24 . 856 . 8004	0,744 . 314 . 414 . 8
1640,967		1,20		0,6
1968,875		1,25		0,50
2000		1,253 . 893 . 062	0,098 . 26 . 050 . 0549	0,492 . 213 . 876
2050		1,259 . 899 . 352 . 8	0,100 . 33 . 585 . 4882	0,480 . 201 . 294 . 4
2100		1,265 . 619 . 474 . 4	0,102 . 30 . 314 . 7565	0,468 . 761 . 051 . 2
2150		1,271 . 073 . 401 . 8	0,104 . 17 . 053 . 2885	0,457 . 853 . 196 . 4
2220		1,278 . 295 . 955 . 1	0,106 . 63 . 141 . 3570	0,443 . 408 . 089 . 8
2300		1,286 . 011 . 701 . 3	0,109 . 24 . 492 . 2013	0,427 . 976 . 597 . 4
+∞	+∞	1,50		0

[1]) Dissociation ist eine Spaltung in ungleichartige Bestandteile. Nicht zu verwechseln mit Disgregation oder der Trennung von Molekülaggregaten in gleichartige Teile. Bei Clausius ist Disgregration etwas anderes, und kein einheitlicher Begriff.

der Fall ist, dass also, wenn ε bloss die Dissociation darstellt, δ bereits die gesuchte Hyperbel ist, so dass also **Zustandsänderungen nicht stattfinden.**

Die gleichzeitige Berechnung der Koeffizienten von γ_1 [Gleichung (4)] wäre äusserst umständlich und unpraktisch, da man die Gleichung der Dissociation ε unabhängig direkt finden kann:

	Gewichte	
2 Volumina Wasserstoff	= 2	
1 Volumen Sauerstoff	= 16	
= 3 Volumina Knallgas	= 18;	1 Volumen Knallgas = 6
= 2 Volumina Wasserdampf	= 18;	1 Volumen Wasserdampf = 9.

1 Volumen Wasserdampf liefert durch vollständige Dissociation eine Mischung aus 1 Volumen Wasserstoff und $^1/_2$ Volumen Sauerstoff oder im ganzen 1,5 Volumina Knallgas. Nimmt man an, dass die Dissociation bei $T = 985$ im Maximum der Dichte γ beginnt und erst bei $T = +\infty$ vollständig wird, so wird der **Verlauf der Dissociation** dargestellt durch die Gleichung:

$$\varepsilon = T - \sqrt{T^2 - 3T + 986}; \tag{5}$$

$\varepsilon = T - \sqrt{T^2 - 3T + 986}$.

Darin Knallgas $3(\varepsilon - 1)$	Prozente Dampf dissociiert $200(\varepsilon - 1)$	Sollwerte $\gamma.\varepsilon$	$\log(\gamma.\varepsilon)$	Bemerkungen
0	0	503,24	2,701 . 77 . 515 . 2638	γ graphisch geschätztes Maximum
0,022 . 522 . 608	1,5015	506,933 . 034 . 620	2,704 . 95 . 059 . 1520	
0,198 . 418 . 484 . 7	13,2279	533,069 . 747 . 450		$\gamma = 500$ graphisch geschätzt
0,215 . 411 . 430 . 6	14,3608	535,478 . 850 . 740	2,728 . 74 . 232 . 3693	
0,339 . 637 . 756 . 0	22,6425	553,448 . 632 . 596	2,743 . 07 . 731 . 8071	
0,383 . 528 . 377 . 9	25,5685	559,984 . 631 . 551	2,748 . 17 . 610 . 8937	
0,6	40			
0,75	50			
0,761 . 679 . 186	50,7786			
0,779 . 698 . 058 . 4	51,9799			
0,796 . 858 . 423 . 2	53,1239			
0,813 . 220 . 205 . 4	54,2147			
0,834 . 887 . 865 . 2	55,6592			Nähe des Minimums von γ und γ_1
0,858 . 035 . 103 . 9	57,2023			
1,50	100	773,311 . 652 . 515 . 5	2,888 . 35 . 455 . 5055	Asymptote $\gamma.\varepsilon$

darin bezeichnet ε das Volumen des aus 1 Volumen Wasserdampf entstehenden Gemisches aus Wasserdampf und Knallgas. Das Gemisch enthält in ε Volumen immer:

Dichte δ des gesättigten Wasserdampfs über $T = 985$, wenn

Temperatur T	δ	$\log \delta$	$\frac{\delta}{\varepsilon} = \gamma_1$
985	503,240 . 013 . 506	2,701 . 77 . 516 . 3819	503,240 . 013 . 506
1000	506,703 . 994 . 319	2,704 . 75 . 432 . 9294	502,928 . 242 . 630
1135			500
1150	535,478 . 867 . 710	2,728 . 74 . 233 . 4449	499,605 . 303 . 413
1273	553,591 . 853 . 779	2,743 . 18 . 969 . 0531	497,292 . 126 . 216
1323	559,984 . 641 . 886	2,748 . 17 . 611 . 6951	496,509 . 482 . 330
1968,875	615,129 . 016 . 541	2,788 . 96 . 621 . 2846	492,103 . 213 . 233
2000	616,984 . 097 . 215	2,790 . 27 . 397 . 1607	492,054 . 800 . 330
2050	619,863 . 760 . 708	2,792 . 29 . 624 . 6542	491,994 . 665 . 298
2100	622,626 . 945 . 525	2,794 . 22 . 791 . 1671	491,954 . 308 . 145
2150	625,281 . 285 . 031	2,796 . 07 . 543 . 0267	491,931 . 686 . 715
2220	628,827 . 543 . 150	2,798 . 53 . 155 . 6946	491,926 . 414 . 967
2300	632,657 . 387 . 366	2,801 . 16 . 858 . 3586	491,953 . 058 . 820
$+\infty$	773,311 . 652 . 516	2,888 . 35 . 455 . 5055	515,541 . 101 . 677

$(3 - 2\varepsilon)$ Volumina unzersetzten Wasserdampf
$2 . (\varepsilon - 1)$ „ Wasserstoffgas
$1 . (\varepsilon - 1)$ „ Sauerstoffgas } $= 3(\varepsilon - 1)$ Volumina Knallgas

$(3 - 2\varepsilon) + 3(\varepsilon - 1) = \varepsilon$ Volumina Gemisch.

Da der Überschuss über $+1$ immer das Volumen des freien Sauerstoffs angibt, während das Volumen des freien Wasserstoffs doppelt so gross und ebenso gross ist wie das Volumen des dissociierten Wasserdampfs, so wird die Prozentmenge des dissociierten Wasserdampfs ausgedrückt durch $200(\varepsilon - 1)$. (Siehe Tabelle.)

Nach T aufgelöst, gibt die Gleichung (5) die Temperatur an, bei welcher jeder Wert von ε zwischen 1 und 1,5 erreicht wird:

$$T = \frac{986 - \varepsilon^2}{3 - 2\varepsilon}. \tag{6}$$

Berechnet man nun aus γ und ε die Sollwerte von $\gamma\varepsilon$, so findet man, dass sie nach graphischem Augenschein auf einer Hyperbel liegen, so dass also für sonstige Zustandsänderungen **kein Raum mehr bleibt.** Die Hyperbel hat die Form:

$$\delta = z(d - T + \sqrt{T^2 + DT + G}). \tag{7}$$

Diese Hyperbel ist eine „Steige", trotzdem sie durch den negativen Richtungskoeffizienten des Durchmessers die Form einer „Neige" hat. Die Koeffizienten von δ wurden aus den drei Punkten für $T = 985$, 1150, 1323 und der Asymptote $\gamma_\infty . 1{,}5 = 773{,}311 . 652 . 515 . 5$ berechnet. Sie haben folgende Werte:

keine Dissociation einträte: $\delta = z(d - T + \sqrt{T^2 + DT + G})$.

$\log \gamma_1$	$\gamma_1 - \gamma$	Bemerkungen
2,701.77.516.3819	+ 0,000.013.506	Graphisch geschätzes Maximum der Dichte γ. Dissociation = 0
2,701.50.602.4678	− 0,227.327.847	Grösste Abweichung von γ Graphisch geschätzt
2,698.62.703.8486	+ 0,000.012.372	
2,696.61.158.4419	+ 0,028.653.679	5958 Atm. Druck. 1000°
2,695.92.754.8947	+ 0,000.009.154	Die Hälfte des Dampfs dissociiert
2,692.01.347.1058		
2,691.96.039.1660		
2,691.92.476.4106		
2,691.90.479.7382		
2,691.90.014.3376		Nähe des Minimums der Dichte γ_1 bei 55,66 % Dissociation
2,691.92.366.1573		
2,712.26.329.4730	0	Dissociation vollständig. Druck = ∞

$z = +0{,}229.262.269.863.633$; $\log = 0{,}360.33.258.9916 - 1$;
$d = +2033{,}110.818.789.005$; $\log = 3{,}308.16.104.6906$;
$D = +2679{,}865.740.650.180$;
$G = -2.294.444{,}607.824.692$.

Die Wurzelgrösse wird gleich Null bei $T = -3362{,}274$ und bei $T = +682{,}408.518$, also unterhalb 985, von wo ab die physikalische Bedeutung der Kurve (7) beginnt.

Die ursprüngliche γ-Kurve zeigt den Verlauf der Dichte unter der Wirkung der Dissociation. Wenn man nun γ mit der Dissociation multipliziert, so hebt sich die Dissociation fort. Das Produkt $\gamma\varepsilon$ stellt daher den Verlauf der Dichte des gesättigten Wasserdampfs dar, wenn keine Dissociation vorhanden wäre, und kann angenähert durch die Hyperbel δ dargestellt werden. Wenn man δ durch die Dissociation dividiert, so erhält man wieder den Verlauf der Dichte unter der Wirkung der Dissociation.

Wenn $\gamma\varepsilon$ genau die Hyperbel δ wäre, so müsste γ_1 identisch mit γ sein. Wenn man $\gamma\varepsilon$ näherungsweise durch die Hyperbel δ ersetzt, so ergeben sich unbedeutende Abweichungen, welche durch die Differenzen $\gamma_1 - \gamma$ gemessen werden. (Siehe Tabelle.)

Beim Minimum von γ_1 bei ungefähr $T = 2220$ sind 55,66% des vorhandenen Wasserdampfs dissociiert. Ob das Minimum von γ_1 mit dem Minimum von γ übereinstimmt, ist nicht ermittelt worden.

Die Explosion des Knallgases wird wahrscheinlich durch die Gegenwart des unzersetzten Wasserdampfs und den enormen Druck verhindert.

Anmerkung: Eine nachträgliche Berechnung ergab für $T = 985$ den Wert $\gamma = 503{,}229.245.383$; $\log = 2{,}701.76.587.0555$, der als Maximum der Dichte anzusprechen ist. Die Neuberechnung von ε und δ und der Tabellen ist aber unterlassen, weil es ja eine willkürliche Annahme ist, dass die Dissociation genau im Maximum der Dichte bei $T = 985$ beginne. Sie mag schon einige Grade früher beginnen, und zwar so, dass die γ-Kurve in die δ-Kurve übergeht, ohne einen Knick zu zeigen. Zur Berechnung des richtigen T müsste also die Gleichung $\frac{d\gamma}{dT} = \frac{d\delta}{dT}$ dienen. Leider lässt sich diese Gleichung nicht nach T auflösen, so dass man auf Probieren angewiesen ist.

Über den Einfluss der Dissociation auf die Ausdehnung des gesättigten Wasserdampfs.

Von

Konrad W. Jurisch.

(Eingegangen am 11. 1. 13.)

Die Ausdehnung a des gesättigten Wasserdampfs ist dargestellt worden[1]) als Produkt aus Dampfraum D_p bei konstantem Druck mal der Raumerfüllung E, und zwar in Kilogramm pro Kubikmeter:

$$D_p . E = a .$$

Die a-Kurve zeigt nach graphischer Schätzung ein Maximum von $a = 399{,}183$ bei ungefähr $T = 1000$. Von hier ab senkt sie sich auf das graphisch geschätzte Minimum von $a = 398{,}7$ bei ungefähr $T = 1170$, und steigt dann wieder an, um sich der Asymptote $a = 485{,}914 . 332 . 358 . 831$ zu nähern.

Die Einsenkung der Kurve kann nur durch Einflüsse erklärt werden, welche das Volumen vergrössern. Es ist nachgewiesen worden[2]), dass die ähnliche Einsenkung der Dichtekurve durch die Dissociation ε des Wasserdampfs herbeigeführt wird, und dass ausser der Dissociation keine andere volumvergrössernde Vorgänge mitwirken.

Die Dissociation des gesättigten Wasserdampfs beginnt im Maximum seiner Dichte bei $T = 985$ und hat die Formel:

$$\varepsilon = T - \sqrt{T^2 - 3T + 986} .$$

Darin bezeichnet ε das durch Dissociation vergrösserte Volumen 1 des gesättigten Wasserdampfs, der durch die beginnende Dissociation in ein Gemisch aus Wasserdampf und Knallgas übergeht. Das Volumen ε des Mischung enthält immer:

$3 - 2\varepsilon$	Volumina unzersetzten Wasserdampf,		
$2 . (\varepsilon - 1)$	„	Wasserstoffgas	$\} = 3 . (\varepsilon - 1)$ Vol.
$1 . (\varepsilon - 1)$	„	Sauerstoffgas	Knallgas.
Summe = ε	Volumina Mischung.	(Siehe Tabelle.)	

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 82, 392 (1913).

[2]) Ebenda, S. 575.

Dissociation des gesättigten Wasserdampfs:

Temperatur T	Druck in Atmosphären	Volumen ε	$\log \varepsilon$	Darin unzersetzter Dampf $3-2\varepsilon$
985		$+1$	0	$+1$
995		1,005.030.198.845	0,002.17.911.3733	0,989.939.602.310
1000	2219	1,007.507.536	0,003.24.830.4616	0,984.984.928
1080		1,044.023.140.888	0,018.71.012.4442	0,911.953.718.223
1150	4013,7	1,071.803.810.2	0,030.11.529.5963	0,856.392.379.6
1170		1,079.130.137.545	0,033.07.382.3125	0,841.739.724.910
1273	5958	1,113.212.585.3	0,046.57.810.6112	0,773.574.829.4
1323	6875,2	1,127.842.792.6	0,052.24.856.8004	0,744.314.414.8
1640,967		1,20		0,6
1968,875		1,25		0,50
2220		1,278.295.955.1	0,106.63.141.3570	0,443.408.089.8
$+\infty$	$+\infty$	1,50		0

Ausdehnung der Gase oberhalb $T = 985$

Temperatur T	Druck in Atmosphären	α	$\log \alpha$	Volumen $v = \varepsilon\alpha$
985		$+1$	0	$+1$
995		1,036.630.036.630	0,015.62.378.8180	1,041.844.494.2
1000	2219	1,054.945.054.945	0,023.22.984.0469	1,062.865.094.191
1080		1,347.985.347.985	0,129.68.517.1220	1,407.327.889.416
1150	4013,7	1,604.395.604.396	0,205.31.146.3821	1,719.597.317.324
1170		1,677.655.677.656	0,224.70.282.6925	1,810.408.789.228
1273	5958	2,054.945.054.945	0,312.80.021.4700	2,287.590.553.540
1323	6875,2	2,238.095.238.095	0,349.87.856.3784	2,524.219.584.175
1640,967		3,402.808.302.808		4,083.369.963.372
1968,875		4,603.937.728.938	0,663.12.943.8121	5,754.922.161.172
2220		5,523.809.523.810	0,742.23.869.5739	7,061.063.397.910
$+\infty$	$+\infty$	$+\infty$	$+\infty$	$+\infty$

Die Ausdehnungsart des Wasserdampfs in Temperaturen über $T = 985$ ist nicht bekannt. Da der Wasserdampf jedoch schon seit $T = 788{,}9$ (Minimum der Kondensation $K = 2{,}644.318$, und daher kritische Temperatur) im Gaszustande sich befindet, so darf man für ihn dieselbe Ausdehnung α bei konstantem Druck annehmen, wie für Gase überhaupt: nämlich proportional mit der Temperatur T:

$$\alpha = 1 + \frac{T}{273} - \frac{985}{273} = \frac{T - 712}{273}.$$

$\varepsilon = T - \sqrt{T^2 - 3T + 986}$.

Darin Kallgas $3(\varepsilon - 1)$	Prozente Dampf dissociiert $200(\varepsilon - 1)$	Bemerkungen
0	0	a graphisch geschätzt. Beginn der Dissociation
0,015.090.596.535	1,0060	
0,022.522.608	1,5015	Nähe des Maximums von a und a_1
0,132.069.422.665	8,8046	
0,215.411.430.6	14,3608	
0,237.390.412.635	15,8260	Nähe des Minimums von a und a_1
0,339.637.756.002	22,6425	
0,383.528.377.965	25,5685	
0,6	40	
0,75	50	
0,834.887.865.236	55,6592	Nähe des Minimums der Dichte γ und γ_1
1,5	100	Dissociation vollkommen.

bei konstantem Druck: $a = \dfrac{T - 712}{273}$.

log εa	Sollwerte $s = a . \varepsilon a$	log s	Bemerkungen
0	399,145	2,601.13.069	a graphisch geschätzt. Maximum d. Dichte γ
0,017.80.290.1913			
0,026.47.814.5085	424,277.428.235.345	2,627.64.992.8681	Nähe des Maximums von a und a_1
0,148.39.529.5662			
0,235.42.675.9784	685,592.324.692.435	2,836.06.594.6023	
0,257.77.665.0050			Nähe des Minimums von a und a_1
0,359.37.832.0812	913,079.313.907.550	2,960.50.850.5588	
0,402.12.713.1788	1008,789.849.775.462	3,003.80.070.5623	
			Mischung aus gleichen Volumen, Dampf und Knallgas.
0,760.03.944.8121			Die Hälfte des Dampfes dissociiert.
0,848.87.010.9309			Nähe des Minimum, der Dichte γ und γs
$+\infty$			

Die Konstante gibt an, dass die Gase erst bei $T = 985$ anfangen, frei zu werden. Da man zwischen $(3 - 2\varepsilon)$ und $3(\varepsilon - 1)$ in betreff ihrer Ausdehnung durch die Wärme keinen Unterschied zu machen braucht, so geht ihre Summe, nämlich das durch die Dissociation entstehende Gasgemisch ε durch die Ausdehnung a bei konstantem Druck über in das Volumen v:

$$v = \varepsilon a.$$

Ausdehnung des Wasserdampfs: $D_p \,.\, E = \dfrac{a \,.\, \varepsilon\alpha}{\varepsilon\alpha} = \dfrac{b}{\varepsilon\alpha} = a_1$;

Temperatur T	Druck in Atmosphären	b	$\log b$	$\dfrac{b}{\varepsilon\alpha} = a_1$
985		399,145.004.579	2,601.13.069.7150	399,145.004.579
995		415,878.768.090	2,618.96.675.0403	399,175.474.562
1000	2219	424,277.428.235	2,627.64.992.8681	399,182 767.857
1080		561,488.635.876	2,749.34.097.1336	398,974.994.031
1150	4013,7	685,790.563.795	2,836.19.150.4334	398,808.808.979
1170		722,006.674.947	2,858.54.121.2148	398,808.641.515
1273	5958	913,235.387.350	2,960.58.273.1545	399,212.756.022
1323	6875,2	1008,789.860.461	3,003.80.070.9404	399,644.257.200
1968,875 2220		2370,579.856.554	3.374.85.458.9567	411,922.146.235
$+\infty$	$+\infty$	$+\infty$	$+\infty$	485,914.332.359

Dies ist eine Kurve dritten Grads, die aber nur mit Werten über $T = 985$ physikalisch in Betracht kommt. (Siehe Tabelle.)

Der Dampfraum D_p bei konstantem Druck wird durch Einführung dieser Grösse v mal so gross, und die Raumerfüllung E entsprechend v mal so klein. Daher hat man:

$$v D_p \cdot \frac{E}{v} = a$$

$$D_p \cdot E = \frac{av}{v} = \frac{b}{\varepsilon\alpha} = a_1 \,.$$

Das Produkt der komplizierten a-Kurve mit einer Kurve dritten Grads v verläuft auf einer nur wenig von einer geraden Linie abweichenden Kurve, welche man mit grosser Annäherung als Hyperbel von der Form:

$$b = y(i + T + \sqrt{T^2 + HT + W})$$

darstellen kann. Die Koeffizienten von b haben folgende Werte:

$y = +1,334.929.484.502.283$; $\log = 0,125.45.832.5527$
$i = -2.155,919.335.680$
$H = -1.234,014.138.286.141.$
$W = +2.405.944,173.945.606.457.$

Dabei ergab sich y aus der Asymptote von a; W aus der Forderung, dass für $T = 985$ der Wert von b gleich dem graphisch geschätzten Sollwert 399,145 sei. Die übrigen Koeffizienten wurden aus den Sollwerten für $T = 1000$ und $T = 1323$ berechnet.

[d]arin $b = y(i + T + \sqrt{T^2 + HP + W})$.

$\log a_1$	Differenzen $a_1 - a$	Bemerkungen
2,601.13.069.7150	+ 0,000.004.579	a graphisch geschätzt. Maximum der Dichte γ
2,601.16.384.8490		
2,601.17.178.3596	0	Nähe des Maximums von a und a_1
2,600.94.567.5674		
2,600.76.474.4550	+ 0,115.279.069	
2,600.76.456.2098		Nähe des Minimums von a und a_1
2,601.20.441.0733	+ 0,068.222.374	
2,601.67.357.7616	+ 0,000.003.480	
2,614.81.514.1446		Die Hälfte des Dampfes dissociiert Nähe des Minimums der Dichte γ und γ_1
2,686.55.970.8131	0	Asymptote von $a_1 = 2y \cdot \frac{2}{3} \cdot 273 = 364y$

Die ursprüngliche a-Kurve stellt den Verlauf der Ausdehnung des gesättigten Wasserdampfs in kg pro cbm unter der Wirkung der Dissociation dar. Wenn man nun a mit εa multipliziert, so gibt das Produkt $a.\varepsilon a$ den Verlauf der Ausdehnung des Wassergases unter dem bei $T = 985$ herrschenden konstanten Druck an. Es lässt sich angenähert durch die Hyperbel b darstellen.

Wenn man $a.\varepsilon a$ durch εa dividiert, so wird a in seiner ursprünglichen Form und Bedeutung wiederhergestellt. Wäre die Annäherung zwischen b und $a.\varepsilon a$ vollkommen, so müsste a_1 identisch mit a sein; in Wirklichkeit ergeben sich keine Abweichungen, welche durch die Differenzen $a_1 - a$ gemessen werden. (Siehe Tabelle.)

Da die Hyperbel b den Verlauf der Ausdehnung der Mischung bei konstantem Druck angibt, und nahezu geradlinig verläuft, so folgt, dass das Gasgemisch oberhalb $T = 1000$ tatsächlich proportional mit der Temperatur T sich ausdehnt, und zwar auf einer geraden Linie mit dem Richtungskoeffizienten $2y$.

Der Quotient a_1 zeigt genügende Übereinstimmung mit a. Sowohl der Beginn bei $T = 985$ als auch die Asymptote fallen mit den Werten von a zusammen. Ob das Maximum in der Gegend von $T = 1000$, und ob das Minimum in der Gegend von $T = 1170$ genau mit den entsprechenden Werten von a zusammenfallen, ist nicht ermittelt worden. Jedenfalls aber darf man über $T = 985$ die umständliche Berechnung von a durch die kürzere Berechnung von a_1 als Annäherung ersetzen.

Anmerkung: Eine nachträgliche Berechnung ergab für $T = 985$

den Wert $a = 399{,}073.252.845$; $\log = 2{,}601.05.262.1263$, wodurch alle Zahlen sich ein wenig ändern. Die Neuberechnung von a und b und der Tabellen ist aber unterblieben, weil die Annahme, dass die Dissociation im Maximum der Dichte bei $T = 985$ beginne, willkürlich ist. Es ist möglich, dass die Dissociation schon einige Grade früher beginnt. Aber trotz dieser Unsicherheit ist der Anschluss der b-Kurve an die a-Kurve befriedigend. Auch die Übereinstimmung zwischen a_1 und a mit Maximum, Minimum und Grenze lässt nur wenig zu wünschen übrig.

Physikalisch-chemische Studien über Tellur. I.

Von

Ernst Cohen und J. F. Kröner.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 12. 12.)

Einleitung.

In einer vor etwa vierzig Jahren erschienenen Abhandlung[1]) über das Tellur bemerkt Rammelsberg: „Jedenfalls hat dieses (mittels SO_2 gefällte) Tellur ein viel geringeres Volumgewicht als das geschmolzene und kristallisierte und darf wohl als amorphes Tellur bezeichnet werden.“ Zwar haben seit jener Zeit die Untersuchungen mehrerer Forscher eine grössere Anzahl sehr merkwürdiger Erscheinungen beim Tellur zutage gefördert, einen tiefern Einblick in den Zusammenhang derselben besassen wir indes bis heute nicht.

Zweck vorliegender Untersuchung ist, das Material, das sich etwas chaotisch gehäuft hat, zu ordnen, und zu versuchen, durch neue Experimente unter Anwendung physikalisch-chemischer Prinzipien sämtliche Erscheinungen einheitlich zu erklären.

1. Ältere Untersuchungen.

Rammelsberg ist wohl der erste gewesen, der in seiner oben zitierten Abhandlung über verschiedene „Modifikationen“ des Tellurs sprach. Er ermittelte das spez. Gewicht des reinen Tellurs, das aus Lösungen mittels SO_2 gefällt und sodann im Wasserstoffstrom geschmolzen war. Nachdem er das Material gepulvert hatte, fand er für das spez. Gewicht bei 20° die Werte 6·382, 6·395, 6·418, im Mittel 6·398[2]). Zum ersten Male wurde von ihm das spez. Gewicht des mittels SO_2 gefällten, schwarzen, pulverigen Tellurs bestimmt. Zwischen 16 und 20° fand er: 5.875, 5·943, 5·966, im Mittel 5·928.

Kurze Zeit darauf befasste sich F. Exner[3]) mit dem eingehenden

[1]) Monatsber. d. Akad. der Wissenschaften zu Berlin. 1875, S. 381.

[2]) Auf welche Einheit er diese Werte bezieht, gibt er nicht an.

[3]) Sitzungsber. der Math.-Naturwiss. Klasse der K. K. Akad. der Wiss. Wien II, 73, 285 (1876).

Studium des elektrischen Leitvermögens des vorher geschmolzenen Tellurs. Er bestätigte die von Matthiessen[1]) ermittelte Tatsache, dass der Widerstand des Tellurs (wie der des Selens) mit steigender Temperatur zunimmt.

Drei von ihm untersuchte Stäbe verhielten sich im grossen und ganzen gleich. Es genügt deshalb, hier Exners Erfahrungen über einen der untersuchten Stäbe (Nr. 1) wiederzugeben: „Nachdem der Stab von der Schmelz- bis zur Zimmertemperatur abgekühlt war, wurde er im Luftbade einer allmählichen Erwärmung bis auf 200° ausgesetzt. Der Verlauf der Temperatur und der gleichzeitig beobachteten Widerstände ist in der folgenden Tabelle 1 (vgl. auch Fig. 1) wiedergegeben.

Tabelle 1.

t	*w*	*t*	*w*	*t*	*w*
22	7·07	167	5·81	132	9·11
40	7·54	175	5·38	125	10·06
50	7·86	180	5·25	119	10·97
58	7·96	185	5·04	114	11·78
68	8·13	190	4·81	109	12·85
75	8·18	195	4·63	104	13·68
80	8·18	200	4·40	100	14·75
86	8·18	199	4·63	95	16·00
90	8·18	194	4·77	87	17·85
95	8·15	187	4·95	78	20·50
101	8·10	182	5·21	72	22·43
107	8·05	175	5·43	65	25·71
113	7·94	171	5·75	58	28·00
136	7·39	167	6·09	51	31·1
144	7·24	161	6·45	45	33·1
150	6·95	158	6·81	38	35·1
154	6·65	152	7·29	32	37·4
159	6·33	145	7·75	25	38·4
164	6·02	143	8·13	22	40·0

Die Dauer eines derartigen Versuchs beläuft sich auf ungefähr 1—1½ Stunden. „Man sieht, dass bei der ersten Erwärmung der Stab eben die Eigentümlichkeit zeigt, die schon Matthiessen bei seinen gepressten Tellurdrähten beobachtete, anfänglich ein Wachsen des Widerstands bis gegen 90°, dann ein stetiges Abnehmen desselben bis zur höchsten der beobachteten Temperaturen, nämlich 200°. Höchst merkwürdig ist aber dann das Verhalten beim Abkühlen; es ist die Kurve der Widerstände beim Erkalten keineswegs konform mit der beim Er-

[1]) Pogg. Ann. 115, 385 (1862).

wärmen, sie zeigt den Wendepunkt[1]) in der Nähe von 90° nicht, sondern die Widerstände nehmen von 200° bis zur Zimmertemperatur kontinuierlich zu, und zwar so bedeutend, dass in dem vorliegenden Falle der Widerstand zu Ende des Versuchs neunmal so gross ist als bei der Temperatur 200° und nahezu sechsmal so gross als bei gleicher Temperatur zu Anfang des Versuchs."

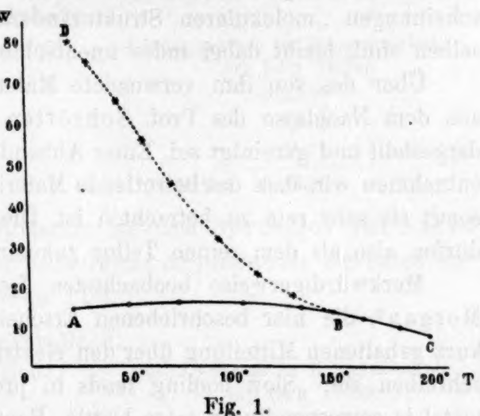


Fig. 1.

„Es ist die Frage naheliegend, ob bei einer abermaligen Erwärmung und Abkühlung derselbe Stab wieder einen Wendepunkt (ein Maximum) in der aufsteigenden Kurve, dagegen keinen (kein) solchen (solches) in der absteigenden habe. Tatsächlich ergab sich, dass dies der Fall ist: der Widerstand nahm von der tiefsten bis zur höchsten Temperatur kontinuierlich ab und umgekehrt von der höchsten bis zur tiefsten kontinuierlich zu. Im ganzen war der Widerstand des Stabes durch eine zweite Erwärmung von 40·0 auf 36·4 gesunken, ein Umstand, der aber keineswegs regelmässig bei fortgesetztem Erwärmen eintraf, denn die nächste Versuchsreihe zeigte schon ein entgegengesetztes Resultat." Exner fand schliesslich, „dass die Geschwindigkeit der Erwärmung sowohl für den Wert des Widerstands bei 200°, als auch nach Abkühlung auf die Zimmertemperatur ohne merklichen Einfluss war, dass dagegen die Dauer der Abkühlung von 200° auf die Zimmertemperatur direkt den schliesslichen Widerstand bestimmte, und zwar dass letzterer um so kleiner ist, je rascher die Abkühlung erfolgte."

Speziell dazu ausgeführte Versuche führten dann Exner zu dem Schlusse, „dass der schliessliche Widerstand eines Tellurstabes nach Abkühlung auf die Zimmertemperatur immer abgenommen hat, wenn die Abkühlungszeit eine geringere war als die des vorhergehenden Versuchs, und zugenommen im umgekehrten Falle. Die Änderung ist im allgemeinen auch um so auffallender, je grösser die Differenz ist zwischen dem Vorgang, dem man den Stab unterwirft, und dem, den er schon durchgemacht hat, so dass man daraus schliessen muss, dass der molekulare Zustand nach der Abkühlung bei Zimmertemperatur wesentlich abhängt von der Dauer dieser Abkühlung, und dass bei zwei solchen

[1]) Dies soll wohl „Maximum" heissen.

Versuchen, bei denen diese Dauer gleich, dann auch der resultierende Molekularzustand und demzufolge auch der schliessliche Widerstand derselbe sein müsse."

Exner schreibt dementsprechend die beobachteten abnormen Erscheinungen „molekularen Strukturänderungen" zu. Welcher Art dieselben sind, bleibt dabei indes unentschieden.

Über das von ihm verwendete Material bemerkt er nur, dass es aus dem Nachlasse des Prof. Schrötter stamme und von demselben dargestellt und gereinigt sei. Einer Abhandlung von Klein und Morel[1]) entnehmen wir, dass das betreffende Material nur Spuren Kupfer enthielt, somit als sehr rein zu betrachten ist. Die beschriebenen Eigenschaften dürfen also als dem reinen Tellur zukommend betrachtet werden.

Merkwürdigerweise beobachteten Lenher und Livingston R. Morgan[2]) die hier beschriebenen Erscheinungen nicht. In ihrer sehr kurz gehaltenen Mitteilung über den elektrischen Widerstand des Tellurs schreiben sie: „Slow cooling tends to produce larger crystals and the metal is correspondingly more brittle. Rapid cooling, on the other hand, gives smaller crystals but the difference in resistance is not apparent".

Eine ziemlich ausführliche Untersuchung widmeten Berthelot und Fabre[3]) dem Tellur. Sie befassten sich mit dem thermochemischen Studium von Tellurpräparaten, die auf verschiedenen Wegen hergestellt waren. Speziell der Lösungswärme in Bromwasser, sowie der spez. Wärme widmeten sie ihre Aufmerksamkeit.

Die von diesen Forschern untersuchten Präparate wollen wir zur bequemern Übersicht und im Anschluss an später zu besprechende Arbeiten mit den Buchstaben *A, B, C* und *D* bezeichnen.

Tellur A. Diese „kristallinische" Modifikation wurde erhalten durch Verflüchtigung des Elements im Wasserstoffstrom. Über die Art und Weise des Abkühlens liegen keine Mitteilungen vor. Die Versuche über die Lösungswärme dieses Präparats in Bromwasser (ausgeführt bei 13°) ergaben (Tabelle 2).

Tabelle 2.

	Gewicht des Tellurs in g	Lösungswärme in Kilogrammkal. pro 64 g Tellur
1.	1·202	+ 33·08
2.	1·2956	33·40
3.	3·0472	33·51
	Mittel	+ 33·33

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] 5, 59 (1885).

[2]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. 22, 28 (1900).

[3]) Bull. Soc. Chim. Paris. Nouv. Série 48, 692 (1887); Ann. Chim. Phys. [6] 14, 92 (1888).

Tellur B. Diese Form ist nach Berthelot und Fabre amorph. Dieselbe bildet sich z. B. durch Oxydation alkalischer Telluridlösungen mittels des Luftsauerstoffs. Tabelle 3 enthält die Versuchsergebnisse (Temp. etwa 12°).

Tabelle 3.

	Gewicht des Tellurs in g	Lösungswärme in Kilogrammkal. pro 64 g Tellur
1.	2·3430	+ 33·06
2.	2·0576	33·05
3.	1·7636	33·76
	Mittel	+ 33·39

Tellur C. Auch diese Modifikation ist nach Berthelot und Fabre amorph. Sie bildet sich bei der Einwirkung oxydierender Agenzien auf Tellurwasserstoffsäure (Temp. etwa 11°).

Tabelle 4.

	Gewicht des Tellurs in g	Lösungswärme in Kilogrammkal. pro 64 g Tellur
1.	0·5595	+ 33·49
2.	3·0055	33·52
	Mittel	+ 33·505

Tellur D. Dieses Präparat wurde hergestellt durch Reduktion saurer Lösungen einer Telluroxydverbindung mittels Schwefeldioxyd (Temp. etwa 15°).

Tabelle 5.

	Gewicht des Tellurs in g	Lösungswärme in Kilogrammkal. pro 64 g Tellur
1.	0·7903	+ 21·42
2.	0·5169	21·075
3.	2·1179	21·38
	Mittel	+ 21·292

Tellur E. Wird Tellur, das im Wasserstoffstrom verflüchtigt wurde, in einem Tiegel geschmolzen und sodann in Wasser abgeschreckt, so bildet sich das Tellur *E*.

Tabelle 6.

	Gewicht des Tellurs in g	Lösungswärme in Kilogrammkal. pro 64 g Tellur	Mittlere Versuchs-temperatur
1.	0·7607	+ 21·20	12·5°
2.	0·5169	22·31	12·5
3.	1·2265	26·14	15·0
4.	2·3430	27·97	14·0
5.	3·1231	29·09	14·0

Nach Berthelot und Fabre besteht *E* aus wechselnden Mengen

A und *D*, und ist die Zusammensetzung von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig. Sie schliessen weiter, dass *A*, *B* und *C* identisch sind, so dass folgende drei Formen des Tellurs auftreten können:

1. die kristallinische Modifikation (*A*),
2. die amorphe (*D*) und
3. die abgeschreckte (*E*), die ein Gemenge von *A* und *D* in wechselnden Quantitäten ist.

Auch die spezifischen Wärmen mehrerer Präparate wurden von Berthelot und Fabre gemessen. Zunächst untersuchten sie das Präparat *D*, sodann *D*, nachdem es im Schwefeldioxydstrom verflüchtigt worden war; dieses Tellur hatte ein anderes Aussehen als das, welches im Wasserstoffstrom destilliert war: wir wollen dieses Präparat A_1 nennen.

Auch untersuchten sie ein aus alkalischer Lösung eines Tellurids gefälltes Präparat; dieses wurde im Wasserstoffstrom destilliert, geschmolzen und sodann langsam gekühlt (B_1).

Tabelle 7 enthält die erhaltenen Mittelwerte.

Tabelle 7.

Namen des Präparats	Spezifische Wärme
D	0·05243
B_1	0·04826
A_1	0·05177

Da sich nun herausstellte, dass die verschiedenen Präparate wenigstens bei Temperaturen in der Höhe von 100° die nämliche spezifische Wärme aufweisen, so äussern sie sich dahin, dass „il est possible que la différence s'accentue à des températures plus élevées et, en particulier, dans le voisinage du point de transformation du tellure amorphe en tellure cristallisé".

Hieraus ergibt sich wohl ohne weiteres, dass Berthelot und Fabre das Vorhandensein eines Umwandlungspunkts für den Übergang des amorphen Tellurs in eine kristallinische Form vermuten. Später wird sich indes zeigen, dass das von ihnen als amorph bezeichnete Präparat wahrscheinlich nicht amorph, sondern kristallinisch gewesen ist.

Obwohl nun die Beobachtungen von Berthelot und Fabre in mehrern Punkten richtig zu sein scheinen, so gewinnen wir durch sie doch keinen genügenden Einblick in die Beziehungen, die zwischen den verschiedenen allotropen Formen des Tellurs herrschen.

Neue Komplikationen brachte die von Toepler[1]) 1894 ausgeführte Untersuchung. Auf Grund der beobachteten Erscheinungen „ist es (dar-

[1]) Wied. Ann. 53, 343 (1894).

um) wahrscheinlich, dass auch das geschmolzene Tellur bei Temperaturen weit über dem Schmelzpunkte wesentlich andere physikalische Eigenschaften besitzt als in dessen Nähe. Zu derartigen Annahmen ist man um so mehr berechtigt, da eine amorphe Modifikation des Tellurs (ebenso wie bei Schwefel) bei Zimmertemperatur ohnehin schon bekannt ist."

Es leuchtet ein, dass diese Ausführungen nicht als eine Erklärung der Erscheinungen betrachtet werden können. Ausserdem enthält Toeplers Veröffentlichung keinerlei Mitteilungen über die Reinheit des benutzten Materials. Im Gegenteil, die Bemerkung, dass das verwendete Tellur bei 420° schmolz (während dies erst bei etwa 450° geschehen soll), fordert die Kritik in hohem Masse heraus.

Durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn K. Blokhuis, Direktors der Gasfabrik in Middelharnis, sind wir in der Lage, hier auch die in russischer Sprache erschienene Abhandlung von D. Beljankin[1]): „Über die Allotropie des Tellurs," zu referieren[2]).

Beljankin versuchte, einen Einblick in die Erscheinungen zu gewinnen durch Bestimmung des spezifischen Gewichts verschiedener Präparate. Bei diesen Bestimmungen schwankte die Temperatur zwischen 18 und 22°.

Er fand, dass die Dichte des aus alkalischer Lösung gefällten Tellurs (amorph nach Berthelot und Fabre) grösser ist als die des amorphen Tellurs, das sich aus sauren Lösungen mittels Schwefeldioxyd fällen lässt. Auch im Aussehen waren diese beiden Modifikationen verschieden.

Das aus saurer Lösung mit SO_2 gefällte Präparat ist ein sehr schön schwarzes, amorphes Pulver, das unter dem Mikroskop keine Spur kristallinischer Teilchen aufweist. Anderseits bildet das aus einer warmen, sehr konzentrierten alkalischen Lösung durch Abkühlen und Verdünnen gefällte Tellur ein dunkles Pulver, das in der Hauptmasse mehrere kleine silberartige Blättchen enthält, die sich unter dem Mikroskop als kleine Rhomboeder zeigen.

Unsere Tabelle 8 enthält die von Beljankin gefundenen spezifischen Gewichte der verschiedenen Präparate. Die spezifischen Wärmen und Lösungswärmen sind die von Berthelot und Fabre gefundenen. Die Buchstaben in der letzten Kolumne werden sogleich zur Sprache kommen.

---

[1]) Journ. Soc. Phys. Chem. de St. Pétersbourg **33**, 670 (1901).

[2]) Die in der Literatur vorhandenen Referate jener Abhandlung sind sehr dürftig.

Tabelle 8.

	Spez. Gewicht	Spez. Wärme	Lösungswärme	
Amorphes Tellur	6·015	0·05243	21	*D*
Kristall. Tellur I	6·338	0·05177	33	*A*
Kristall. Tellur II	6·156	0·04826	33	*B*

Nach Beljankin handelt es sich um folgende Modifikationen:

1. Tellur *A*, spezifisches Gewicht 6·338, kristallinisch;
2. Tellur *B*, spezifisches Gewicht 6·156, kristallinisch (nach Berthelot und Fabre amorph);
3. Tellur *D*, spezifisches Gewicht 6·015, amorph;
4. Tellur *F*, spezifisches Gewicht 6·064, kristallinisch (es lässt sich darstellen durch Erwärmen von *B* oder *D* auf 430°).

Ferner glaubt er, die von Toepler (vgl. S. 593) beobachteten Erscheinungen erklären zu können, indem er die Annahme macht, „dass Tellur *D* eine ‚polymer amorphe' Form sei, dessen Kristalle vielleicht einen Teil des schnell abgekühlten Tellurs bilden, und die dann jene unbekannte Modifikation mit hohem spezifischen Volumen zu sein scheint, die Toepler zwischen 420 und 450° beobachtete, als er geschmolzenes Tellur langsam abkühlte". Ob Beljankin ausserdem noch an die Existenz einer fünften Modifikation glaubt, ist uns aus seiner Arbeit nicht klar geworden.

Auch macht Beljankin keinerlei Mitteilung über das von ihm verwendete Tellur. Dazu kommt noch, dass er als Füllflüssigkeit seiner Pyknometer Wasser benutzte, während Rammelsberg bereits darauf hingewiesen hatte, dass das amorphe Tellur von Wasser nicht benetzt wird. Beljankin selbst bemerkt hierzu: „Die Schwierigkeit, mit Tellur zu arbeiten, das aus einer Lösung gefällt wurde und getrocknet ist, ist diese, dass es von Wasser nicht leicht benetzt wird, und dass demzufolge in den Pyknometern, selbst nach langem Auskochen, kleine Luftblasen auftreten, wenn man den Druck erniedrigt."

Darf man diese Mitteilung so auffassen, dass das untersuchte Material im Pyknometer bis zum Siedepunkt des Wassers bei normalem Drucke erwärmt wurde, so ergeben sich auch hier Bedenken gegen das verwendete Verfahren.

Am Schluss seiner Abhandlung bemerkte Beljankin dann auch sehr zutreffend: „Unsere Kenntnisse über die Allotropie des Tellurs sind noch bei weitem nicht genügend, um ohne jeglichen Zweifel die verschiedenen allotropen Modifikationen dieses Elements voneinander unterscheiden zu können und einer jeden derselben den ihr zukommenden Platz anzuweisen."

Schliesslich sei hier noch die Abhandlung Werner Hakens[1]), „Beitrag zur Kenntnis der thermoelektrischen Eigenschaften der Metalllegierungen,“ genannt, die sich auch mit dem Tellur befasst. Haken arbeitet mit chemisch reinem Tellur, das ihm von Prof. Marckwald zur Verfügung gestellt war, sowie mit einem von Kahlbaum gelieferten Material, über dessen Reinheit keine Mitteilungen gemacht werden. Auf Grund seiner Beobachtungen, die wir in einem spätern Teile unserer Arbeit noch ausführlicher besprechen werden, kommt Haken zu dem Schluss, „dass Tellur in zwei Modifikationen vorkommt, und zwar ist nach diesen Messungen oberhalb 354° die β-Modifikation stabil, die sich mit sinkender Temperatur bei hinreichend geringer Abkühlungsgeschwindigkeit in Tellur α umwandelt. Ist die Abkühlungsgeschwindigkeit zu gross, um völlige Umwandlung zu ermöglichen, so wird auch bei niedern Temperaturen Tellur β neben Tellur α zu finden sein“.

Die hier gegebene Übersicht über den derzeitigen Stand der Frage beweist wohl zur Genüge, dass ein neues eingehendes Studium zur Klarlegung des Sachverhalts sehr erwünscht war.

2. Neue Untersuchungen.

A. Das benutzte Material.

Bevor wir einige Mitteilungen über das von uns benutzte Material machen, dürfte es erwünscht sein, darauf hinzuweisen, dass die neuern Untersuchungen von Vernon Harcourt und Brereton Baker[2]), sowie diejenigen von Pellini[3]) und W. C. Morgan[4]) die Auffassung Browning und Flints[5]), Tellur sei kein einheitlicher Stoff, endgültig widerlegt haben.

Auf die Darstellung eines reinen Tellurs haben wir viel Mühe verwendet. Im grossen und ganzen arbeiteten wir nach der von Staudenmaier[6]) angegebenen und von Gutbier[7]) kontrollierten und verbesserten Methode. Als Ausgangsmaterial kam dabei ein Handelsprodukt zur Verwendung, das uns von C. A. F. Kahlbaum in Berlin geliefert worden war. Dasselbe wurde im Achatmörser gepulvert und sodann in kleinern Portionen in Königswasser aufgelöst. Gutbier benutzte verdünnte Sal-

[1]) Inaug.-Diss. Berlin 1910; Ber. d. d. physik. Ges. **5**, 229 (1910).

[2]) Trans. Chem. Soc. **100**, 1311 (1911). Vgl. auch ibid. **91**, 1849 (1907).

[3]) Rend. Accad. dei Lincei [5] **21**, 218 (1912).

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1669 (1912).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **64**, 112 (1909); **68**, 251 (1910); Silliman Amer. Journ. of Science **28**, 347 (1909); **30**, 209 (1910).

[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **10**, 192 (1895).

[7]) Habilitationsschrift Erlangen 1901; vgl. auch dessen Abhandlungen in Zeitschrift f. anorg. Chemie.

petersäure; in diesem Falle geht das Material auch beim Erwärmen nur langsam in Lösung. Nachdem alles gelöst ist, bringt man das Ganze in eine grössere Porzellanschale und dampft auf dem Wasserbade so lange ein, bis der Chlorgeruch verschwunden ist. Sodann löst man die Salzmasse, die meistens grünlich gefärbt ist, in warmer verdünnter Salzsäure (1:2) und filtriert. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt. In die so entstandene Lösung leiteten wir schweflige Säure, die einer Bombe entnommen wurde, bis zur Sättigung ein. Die Temperatur steigt auf 30 bis 40°. Der Niederschlag setzt sich schön zu Boden und lässt sich bequem dekantieren. Nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure wird das Tellur auf ein gehärtetes Filter gegeben und durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt. Nach abermaligem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und darauffolgendem Nachwaschen mit einer wässerigen Schwefeldioxydlösung wurde mit Wasser während längerer Zeit geschüttelt; das Wasser wurde erneuert, bis die saure Reaktion verschwunden war.

Das so erhaltene Tellur wurde nunmehr in kleinen Portionen in konzentrierte Salpetersäure gegeben und mittels Chromsäurelösung (in geringem Überschuss nach der Gleichung $3\,TeO_2 + 2\,CrO_3 + 3\,H_2O = 3\,H_2TeO_4 + Cr_2O_3$) der Oxydation unterworfen. Man erhitzt so lange auf freier Flamme (unter Zusatz von Chromsäure), bis die rote Farbe auch nach halbstündigem starken Sieden nicht mehr verschwindet. Nachdem man sich also überzeugt hat, dass das gesamte Material oxydiert worden ist, gibt man die Flüssigkeit in eine grössere Schale und dampft auf dem Wasserbade ein zwecks Entfernung der überschüssigen Salpetersäure.

War die Lösung genügend konzentriert, so kristallisiert die Tellursäure alsbald aus; man giesst die Mutterlauge ab und dampft aufs neue auf dem Wasserbade ein und wiederholt dies, bis fast die sämtliche Tellursäure auskristallisiert ist. Man gibt die Kristalle auf einen Baumwollbausch, nachdem man sie in der Schale häufig mit konzentrierter Salpetersäure gewaschen hat. Diese Operation wird fortgesetzt, bis die Flüssigkeit farblos durch die Baumwolle geht. Schliesslich werden die Kristalle auf dem Filter nochmals mit konzentrierter Salpetersäure gewaschen. Die so dargestellte Tellursäure wurde in einer möglichst geringen Menge warmen Wassers aufgelöst. Die noch vorhandene überschüssige Chromsäure reduziert man durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol. Sodann wird die Tellursäure gefällt, indem man der Lösung einen grossen Überschuss reiner, konzentrierter Salpetersäure zusetzt.

Die letztgenannte Operation wurde (ohne Zusatz von Alkohol) fünfmal wiederholt. Sodann liessen wir die Masse aus Wasser kristallisieren.

Zwecks völliger Entfernung der Salpetersäure trockneten wir die Tellursäure auf dem Wasserbade, kristallisierten wiederum aus Wasser und trockneten die Kristalle im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd.

Nach einer speziell dafür ausgearbeiteten Methode, die eine Modifikation der von Gutbier[1]) angegebenen ist[2]), wurde das so erhaltene Präparat analysiert.

Tabelle 9.

	Analysierte Tellursäure in g	Gefunden % *Te*	Berechnet (Atomgewicht des des Tellurs = 127·6)
1.	0·9826	55·56	
2.	1·0186	55·70	
3.	0·9914	55·56	
4.	1·0009	55·64	
	Mittel	55·61	55·56

Wir glauben somit berechtigt zu sein, unser Tellur als ein reines Präparat zu betrachten.

B. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Die verschiedenen Präparate, von denen später die Rede sein wird, wurden pyknometrisch auf ihr spezifisches Gewicht untersucht. Da wir auch bei andern Untersuchungen sehr günstige Erfahrungen mit dem benutzten Pyknometer machten, beschreiben wir es hier etwas genauer.

Der Stopfen war sehr sorgfältig eingeschliffen. Auf der Kapillare (Lumen 0·7 mm) befindet sich eine eingeätzte Marke. Der Inhalt des Fläschchens war etwa 25 ccm, die Länge des Schliffes *B* 2·5 cm, diejenige der Kapillare 5 cm. Manchmal wurde ein kleineres Instrument benutzt, das 7 ccm Inhalt hatte.

Als Füllflüssigkeit benutzten wir Toluol, das das Tellur gut benetzt, Die Messungen gestalteten sich folgendermassen: In das Pyknometer wurden 3 bis 4 Gramm scharf getrockneten Tellurs gegeben. Nach der Wägung wurde das Pyknometer so weit mit Toluol gefüllt, dass das Tellur ganz untergetaucht war. Sodann schlossen wir die Kapillare an die Wasserluftpumpe an und liessen das Toluol während 5 Minuten unter vermindertem Druck sieden. Darauf wurde das Pyknometer bis zur Spitze der Kapillare mit Toluol angefüllt und in einen auf 25·0° gehaltenen Thermostaten eingehängt.

Fliesst das Toluol nicht mehr aus der Kapillare, so wartet man noch 15 Minuten, entfernt die Flüssigkeit bis zur Marke mittels einer

[1]) Lieb. Ann. **320**, 52 (1910); Sitzungsber. d. Phys.-mediz. Ges. in Erlangen **37**, 270 (1905); Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2724 (1901).

[2]) Das Verfahren wird a. a. O. beschrieben werden.

kleinen Kapillarpipette, wischt das Pyknometer sorgfältig mit einem Leinentuch ab und schreitet zur Wägung.

Die spez. Gewichte $\left(d\frac{25^0}{4^0}\right)$ sind auf den luftleeren Raum reduziert. Folgendes Zahlenbeispiel gibt einen Eindruck von der erreichten Genauigkeit.

1. Bestimmung: Gewicht des Tellurs 10·8822 g.

Gew. Pyknometer $A = 22{\cdot}0186$ g
„ „ A + Toluol = 44·0010 g
„ „ A + Tellur = 32·9008 g
„ „ A + Tellur + Toluol = 53·3624 g

$$d\left(\frac{25^0}{4^0}\right) = \frac{10{\cdot}8822}{21{\cdot}9824 - 20{\cdot}4616}(0{\cdot}86318 - 0{\cdot}0012) + 0{\cdot}0012 = \mathbf{6{\cdot}156}.$$

2. Bestimmung: Gewicht des Tellurs 1·9794 g.

Gew. Pyknometer $B = 12{\cdot}8856$ g
„ „ B + Toluol = 18·0116 g
„ „ B + Tellur = 14·8650 g
„ „ B + Toluol + Tellur = 19·7142 g

$$d\left(\frac{25^0}{4^0}\right) = \frac{1{\cdot}9794}{5{\cdot}1260 - 4{\cdot}8492}(0{\cdot}86318 - 0{\cdot}0012) + 0{\cdot}0012 = \mathbf{6{\cdot}152}.$$

Es wurden stets mit demselben Pyknometer Doppelbestimmungen ausgeführt, die höchstens um 4 Einheiten der dritten Dezimale differierten. Die benutzten Thermometer waren mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg beglaubigten Instrumente verglichen worden.

C. Umwandlungen des Tellurs durch Erwärmen auf verschiedene Temperaturen.

Sowohl die Untersuchungen Exners, wie diejenigen von Berthelot und Fabre, Beljankin und Haken weisen darauf hin, dass die Eigenschaften des Tellurs in hohem Masse mit dessen Vorgeschichte zusammenhängen. Dass keiner dieser Forscher seine spezielle Aufmerksamkeit dieser Tatsache gewidmet hat, ist leicht erklärlich: erst in den letzten Jahren ist die wichtige Rolle, die die Vorgeschichte eines Stoffes auf sein chemisch-physikalisches Verhalten auszuüben vermag, in den Vordergrund getreten. Wir erinnern an die Untersuchungen über den Schwefel und den Phosphor, sowie an diejenigen über das Selen. Erst nachdem man eingesehen hatte, dass es sich in diesen Fällen um eine dynamische Allotropie der betreffenden Stoffe handelt, konnte die chao-

tische Verwirrung, die die ältere Literatur auf diesem Gebiete darbot, zum Verschwinden gebracht, und ein klarer Einblick in den wahren Sachverhalt gewonnen werden.

Die oben mitgeteilten Beobachtungen, die die ältere Literatur über das Tellur enthält, legten nun tatsächlich die Vermutung nahe, dass es sich auch hier um einen Fall dynamischer Allotropie handelt. Die nachstehend beschriebenen Versuche sind ausgeführt worden, um die Richtigkeit dieser Auffassung zu prüfen. Zunächst galt es, zu untersuchen, in welcher Weise die Eigenschaften eines unter scharf definierten äussern Verhältnissen (Temperatur, Dauer des Erwärmens, Lichtwirkung) dargestellten Präparats mit der Änderung dieser Faktoren zusammenhängen.

a) Darstellung von Tellur bei „Zimmertemperatur".

Eine wässerige Lösung von Tellursäure wurde zu diesem Zwecke mit einer wässerigen Lösung (10 bis 20 %) von Hydrazinhydrat gefällt. Infolge der Reaktionswärme stieg die Temperatur zunächst auf 40 bis 45°. Bald aber fiel sie auf etwa 32°. Es wurde so lange Hydrazinhydrat zugesetzt, bis ein neuer Zusatz kein Aufbrausen mehr hervorrief. Nachdem das Tellur sich zu Boden gesetzt hatte, ward es auf einem gehärteten Filter an der Wasserstrahlluftpumpe filtriert. Sodann wurde es mit Wasser und Alkohol, sowie mit Äther gewaschen und schliesslich im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Für das spez. Gewicht dieses Präparats (P_1) $d\left(\frac{25^0}{4^0}\right)$ fanden wir 3·508 (4 g)[1].

Ein anderer Teil desselben Präparats (P_6) lieferte uns die Zahl 3·507 (4 g).

Da eine vorläufige Bestimmung an einem Präparat P_0, das mit Hydrazinhydrat bei 100° dargestellt war, den Wert 6·154 für das spez. Gewicht ergeben hatte, so war zunächst der Möglichkeit Rechnung zu tragen, dass zwischen den Temperaturen, bei denen (P_0), resp. (P_1) dargestellt waren, eine Modifikationsänderung eingetreten war.

Wir füllten, um dies näher zu untersuchen, ein Dilatometer mit Tellur (P_1) und erwärmten es in einem Ölbade. Als Füllflüssigkeit benutzten wir Alkohol. Beim Erwärmen des Dilatometers bildeten sich

---

[1]) Die in dieser Abhandlung gegebenen spez. Gewichte bedeuten stets $d\left(\frac{25^0}{4^0}\right)$. Wir geben in Klammern hinter der betreffenden Zahl stets die Anzahl Gramme Tellur an, die bei der Bestimmung benutzt wurden.

darin fortwährend Gasblasen. Wir stellten uns nunmehr eine neue Menge Tellur her, und zwar in derselben Weise wie (P_1); das spez. Gewicht dieses neuen Präparats (P_2) ergab sich zu:

3·242 (3·4 g).

Sollte eingeschlossenes Gas der Grund für dieses niedrige spez. Gewicht sein, so lag die Möglichkeit vor, dass das Tellur dieses Gas beim Erwärmen abgeben würde. Wir setzten das (P_2) enthaltende Pyknometer in ein Ölbad ein und füllten von Zeit zu Zeit das verdampfte Toluol nach, damit das Tellur stets von der Flüssigkeit bedeckt blieb. Sodann wurde nach verschiedenen Zeiten das spez. Gewicht des Präparats (P_2) aufs neue ermittelt. Unsere Tabelle 10 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 10.

$d\frac{25^0}{4^0}$ vor dem Erwärmen	Dauer des Erwärmens in Stunden	Temperatur	$d\frac{25^0}{4^0}$ nach dem Erwärmen
3·242	13	77°	3·272
3·272	60	86	3·316
3·316	10	97	3·325
3·325	20	98	3·344
3·344	70	105	3·403
3·403	336	100	3·547

Die Tabelle zeigt unzweideutig, dass das spez. Gewicht infolge des Erwärmens fortwährend steigt. Nach diesen Versuchen wurde das Volumen des Pyknometers aufs neue bestimmt; es war gänzlich unverändert geblieben. Auch unser Präparat (P_1), das anfänglich ein spez. Gewicht 3·508 aufwies, wurde in dieser Weise untersucht und ergab dasselbe Resultat, wie Tabelle 11 zeigt.

Tabelle 11.

$d\frac{25^0}{4^0}$ vor dem Erwärmen	Dauer des Erwärmens in Stunden	Temperatur	$d\frac{25^0}{4^0}$ nach dem Erwärmen
3·508	89	84°	3·814
3·814	90	70 und	
	sodann 71	90	3·995

Die Versuche deuten somit darauf hin, dass das untersuchte Tellur während seiner Darstellung irgend ein Gas adsorbiert, bzw. eine feste Lösung damit gebildet hat, welches beim Erwärmen ganz oder teilweise frei wird.

Um dies sicherzustellen, führten wir folgenden Versuch aus, wobei drei Tellurpräparate (P_0), (P_1) und (P_3) zur Verwendung kamen. (P_3) war bei 65° durch Reduktion von Tellursäure mit Hydrazinhydrat

hergestellt und im Vakuum getrocknet. Die Präparate wurden in zylindrische Röhrchen aus Jenaglas gebracht und mit reinem Stickstoff gefüllt. Wir verwendeten dabei den Apparat, der seinerzeit von Ernst Cohen und Th. Strengers ausführlich beschrieben wurde[1]).

Mittels einer Indigoweisslösung war es möglich, zu kontrollieren, ob die Luft völlig aus den Röhrchen verdrängt war. Dieselben wurden nunmehr vor dem Gebläse zugeschmolzen; auf der einen Seite war jedes Röhrchen in eine feine Spitze ausgezogen. Mittels eines dickwandigen Gummischlauchs wurde ein solches Röhrchen mit einer Hempelschen Gasbürette verbunden. Man taucht das Röhrchen in ein Wasserbad von konstanter Temperatur und bricht nach einiger Zeit die Spitze des Glasröhrchens, welche sich in dem Schlauche befindet, ab. Nachdem das Röhrchen aus dem Wasserbad entfernt ist, erhitzt man es in einer Gasflamme, bis das Tellur geschmolzen ist. Die entweichenden Gase sammeln sich in der Gasbürette; nach dem Abkühlen taucht man das Röhrchen wiederum in das Wasserbad und bestimmt die Temperatur und das Volumen des Gases in der Bürette. Tabelle 12 enthält die so erhaltenen Daten.

Tabelle 12.

Nummer des Präparats	$d\frac{25^0}{4^0}$ vor dem Schmelzen	Volumen in ccm der ausgetriebenen Gase
(P_0)	6·154	2·0 (3·5 g)
(P_1)	3·508	112·5 (3 g)
(P_2)	6·093	0·8 (3 g)

Aus diesen ziemlich rohen Bestimmungen ergibt sich ohne weiteres, dass das Präparat mit niederem spez. Gewicht (3·508) eine grössere Quantität Gas eingeschlossen enthält. Dieses Gas ist wahrscheinlich Stickstoff, der sich bei der Darstellung des Tellurs mittels Hydrazinhydrat gebildet hat. Da sich nun ergeben hatte, dass dieses bei etwa 32° hergestellte Tellur Gas enthielt, galt es, ein anderes Verfahren zu wählen, um bei dieser Temperatur Tellur zu gewinnen. Da man aus saurer Lösung Tellur mit Schwefeldioxyd fällen kann, wurde dies zunächst versucht. Es lag ja die Möglichkeit vor, dass dieses Gas von Tellur nicht adsorbiert wird.

Das mittels Hydrazinhydrat dargestellte Tellur lösten wir in Königswasser, verdünnten die Lösung, bis ihre gelbe Farbe verschwand, und leiteten während einer halben Stunde bei Zimmertemperatur Schwefeldioxyd aus einer Bombe ein. Das Gas war durch ein mit Baumwolle

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 698 (1908).

gefülltes Rohr geleitet worden, um etwa vorhandene Staubteilchen festzulegen. Die Temperatur stieg auf etwa 35°. Man überlässt das gefällte Tellur während der Nacht sich selbst; die Lösung ist dann völlig tellurfrei, und das Tellur liegt als schwarzer Niederschlag am Boden des Gefässes. Man saugt das Material auf einem gehärteten Filter ab, wäscht mit Alkohol und Äther und trocknet im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure.

Mehrere Präparate, (P_4), (P_5) und (P_6), wurden in dieser Weise hergestellt. Tabelle 13 enthält die Resultate der Bestimmungen des spez. Gewichts $\left(d\frac{25^0}{4^0}\right)$.

Tabelle 13.

(P_4) 6·150 (Mittel aus 6·152 und 6·148) (4·5 g)
(P_5) 6·077 (Mittel aus 6·076 und 6·078) (3·4 g)
(P_6) 6·086 (Mittel aus 6·084 und 6·088) (3 g).

(P_4) wurde in der oben (S. 591) beschriebenen Weise untersucht und war gasfrei. Da sich während der Untersuchung herausgestellt hatte, dass das Licht Einfluss auf das spez. Gewicht des Tellurs ausübt, stellten wir einige neue Präparate ganz in derselben Weise wie (P_4), (P_5) und (P_6) her, nur mit dem Unterschiede, dass Licht völlig ausgeschlossen wurde. Wir fanden für das spez. Gewicht dieser neuen Präparate (P_7) und (P_8):

(P_7) 6·086 (Mittel aus 6·088 und 6·083) (3 g)
(P_8) 6·038 (Mittel aus 6·040 und 6·036) (3·5 g).

Da ferner während der Darstellung die Temperatur bis etwa 35° stieg, haben wir noch ein Präparat (P_9) unter Kühlung in Eis hergestellt. Wir fanden:

(P_9) 6·022 (Mittel aus 6·023 und 6·021) (3 g).

Es fragt sich nun, welches spezifische Gewicht Tellur, das aus Telluridlösungen gefällt ist, aufweist. Wir benutzten eine Lösung von 1 g KOH in 1 g Wasser zur Fällung. Die Daten, welche sich auf die in dieser Weise hergestellten Präparate (P_{10}), (P_{11}) und (P_{12}) beziehen, sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14.

(P_{10}) 6·063 (Mittel aus 6·065 und 6·062) (5 g)
(P_{11}) 5·949 (Mittel aus 5·947 und 5·951) (3·5 g)
(P_{12}) 6·022 (Mittel aus 6·021 und 6·023) (4 g)

Auch hier gehen die Werte des spezifischen Gewichts ziemlich weit auseinander.

Tabelle 15 enthält eine Übersicht über die bisher erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 15.

Nummer des Präparats	$d\frac{25^\circ}{4^\circ}$	Dargestellt bei
(P_0)	6·154	100°
(P_3)	6·093	65
(P_4)	6·150	35
(P_5)	6·077	35
(P_6)	6·086	35
(P_7)	6·086	35 (im Dunkeln)
(P_8)	6·038	35 „ „
(P_9)	6·022	25 „ „

Zu bemerken ist noch, dass wir für die aus alkalischer Lösung gefällten Präparate keine genauen Temperaturangaben machen können, da die Fällung bei langsamer Abkühlung der Lösung erfolgte.

b) Verhalten des Tellurs beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder oberhalb desselben.

Beljankin teilt mit, dass das schwarze gepulverte Tellur beim Schmelzen sintert, eine stahlgraue Farbe annimmt und kristallisiert; diese Änderung soll von einer deutlichen Zunahme des spezifischen Gewichts begleitet sein. Ferner bemerkt er, dass das aus alkalischer Lösung gefällte Tellur gleichfalls sintert, seine Dichte beim Erhitzen aber nicht ansteigt. So fand er für ein solches Präparat vor dem Erhitzen:

$$6{\cdot}151\,(\pm\,0{\cdot}0473)$$ [1],

nach dem Erhitzen auf 430°:

$$6{\cdot}098\,(\pm\,0{\cdot}042).$$

Zur Kontrolle dieser Ergebnisse benutzten wir zwei verschiedene Mengen des Präparats (P_0), sowie ein solches (P_{12}), das aus alkalischer Lösung gefällt war. Diese Präparate brachten wir in Röhren aus Jenaglas, verdrängten die Luft durch reinen Stickstoff und schmolzen die Röhrchen zu. Die Präparate wurden sodann während einiger Minuten im geschmolzenen Zustand gehalten. Da Beljankin keine nähern Angaben über die Art und Weise der Abkühlung macht, haben wir die Präparate nach dem Schmelzen sich selbst überlassen. Nach dem Erkalten wurde das Tellur im Achatmörser gepulvert.

Tabelle 16 enthält die Versuchsergebnisse.

---

[1]) Beljankin arbeitete stets mit sehr geringen Mengen Tellur, 1 bis 2 g. Seine Temperaturen schwanken zwischen 18 und 22°.

Tabelle 16.

Nummer des Präparats	$d\frac{25^0}{4^0}$ vor dem Erhitzen	Neue Nummer desselben Präparats	$d\frac{25^0}{4^0}$ nach dem Erhitzen
(P_0)	6·154	(P_{13})	6·222 { Mittel aus 6·220 und 6·224 (3 g)
(P_0)	6·154	(P_{14})	6·237 { Mittel aus 6·238 und 6·236 (3 g)
(P_{12})	6·022	(P_{15})	6·235 { Mittel aus 6·235 und 6·235 (2·5 g)

Diese Versuche zeigen also (im Widerspruch mit den Mitteilungen Beljankins), dass das aus alkalischer Lösung gefällte Tellur sich ganz in derselben Weise verhält wie die andern Präparate: Erhitzen auf höhere Temperatur hat stets eine Zunahme des spezifischen Gewichts zur Folge.

Dass bei den soeben beschriebenen Versuchen (Tabelle 16) (P_{13}) eine geringere Zunahme des spezifischen Gewichts aufweist als (P_{14}) und (P_{15}), könnte eventuell in einem Unterschiede der Abkühlungsgeschwindigkeit seinen Grund finden. Sollte es sich nämlich um eine Gleichgewichtseinstellung zwischen zwei verschiedenen Modifikationen des Tellurs handeln, so läge die Möglichkeit vor, dass bei geringerer Abkühlungsgeschwindigkeit die Form mit geringerem spezifischen Gewicht in den Vordergrund träte.

Wir haben dann noch eine Anzahl von Versuchen angestellt, um den Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit auf das spezifische Gewicht des Tellurs näher kennen zu lernen. Da Glas sich zu diesem Zwecke nicht eignete, benutzten wir Quarzröhren; 3 g Tellur (P_{16}), dessen spezifisches Gewicht 5·930 betrug, wurde in einem solchen Quarzröhrchen im Stickstoffstrom geschmolzen, und nachdem es während einiger Minuten flüssig gewesen war, wurde das Ganze in Wasser abgeschreckt. Wir fanden nunmehr für das spezifische Gewicht:

(P_{17}) 6·272 (Mittel aus 6·271 und 6·274).

Hieraus ergibt sich im Zusammenhang mit den oben (Tabelle 16) beschriebenen Versuchen, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit einen deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Tellurs ausübt. Die Tatsache, dass in jenen Versuchen, in denen langsam abgekühlt wurde, ein geringeres spezifisches Gewicht gefunden wurde, weist darauf hin, dass unter diesen Verhältnissen eine ziemlich starke Gleichgewichtsverschiebung nach der Seite einer Modifikation mit geringerem spezifischen Gewicht stattfindet.

Es fragt sich nun, ob man durch Erhitzen des Tellurs oberhalb

seines Schmelzpunkts und darauffolgendem Abschrecken den dieser Temperatur entsprechenden Gleichgewichtszustand fixieren und dementsprechend ein höheres spezifisches Gewicht des betreffenden Präparats erhalten könne.

Wir erhitzten (wie Berthelot und Fabre) zwei verschiedene Mengen (etwa je 3 g) unseres Präparats (P_0), das ein spezifisches Gewicht von 6·154 hatte. Das Tellur wurde in zwei Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr in einer Wasserstoffatmosphäre verflüchtigt. Der Wasserstoff wurde auf elektrolytischem Wege aus 25°/₀iger Natronlösung entwickelt und getrocknet.

Tabelle 17 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 17.

(P_{18}) 6·224 (Mittel aus 6·224 und 6·224)
(P_{19}) 6·213 (Mittel aus 6·211 und 6·215)

Dass man nicht ein höheres spezifisches Gewicht fand, dürfte wohl seinen Grund darin finden, dass die Abkühlung des Tellurs noch zu langsam vor sich ging.

Wir wiederholten den Versuch nunmehr in folgender Form (Fig. 2). Das Quarzrohr D ist knieförmig gebogen. Der eine Schenkel liegt in einem Kasten, der mit einer Kältemischung gefüllt wird. Das Tellur wird aus dem linken Schenkel, nachdem der Apparat mittels der Gaedepumpe evakuiert ist, nach rechts destilliert und dort also abgeschreckt. Ein in dieser Weise behandeltes Präparat

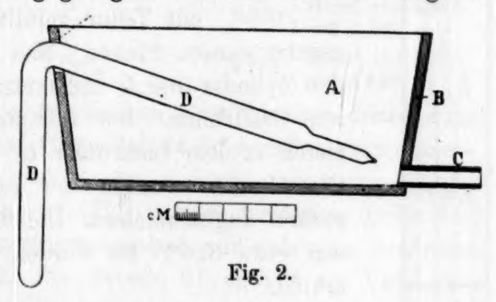


Fig. 2.

(P_{11}), dessen spezifisches Gewicht vor dem Versuch 5·949 war, zeigte nach der Destillation und darauf erfolgtem Abschrecken das spezifische Gewicht:

(P_{22}) 6·259 (Mittel aus 6·257 und 6·261).

Da es uns früher (vgl. S. 604) bereits gelungen war, das spezifische Gewicht auf 6·272 zu bringen, wurde von weitern Versuchen in dieser Richtung Abstand genommen, da sich zeigte, dass die erzielte Abkühlungsgeschwindigkeit immerhin noch zu gering war.

Nach den bisher gemachten Erfahrungen erschien es uns nunmehr am wichtigsten, ein Experimentum crucis auszuführen, um festzustellen, ob wir tatsächlich einer durch die vorangehenden Versuche angedeuteten dynamischen Allotropie des Tellurs gegenüberstehen.

Sollte eine solche tatsächlich vorliegen, so war zu erwarten, dass die spezifischen Gewichte von Präparaten, die während einiger Zeit auf der Schmelztemperatur erhitzt waren, und die von solchen, die in der Nähe der Zimmertemperatur dargestellt waren, sich einander bei einer zwischengelegenen Temperatur nähern würden.

Da aber die Umwandlungsgeschwindigkeit mit Abnahme der Temperatur stark abnimmt, wählten wir als Versuchstemperatur eine solche (350°), die nicht zu weit unterhalb der Schmelztemperatur (450°) liegt.

c) Versuche bei 350°.

Als Erhitzungsbad benutzten wir den in Fig. 3 wiedergegebenen Apparat. Ein grösserer Eisenzylinder lässt sich mittels eines abschraubbaren Deckels B verschliessen. Ein Thermometer T durchsetzt den Deckel und wird darin durch Asbest festgehalten. An dem Haken C hängt das Gestell $DEEEE$, in welches mehrere mit Tellur gefüllte Röhrchen $F_1, F_2 \ldots$ eingesetzt werden können. Man bringt etwas Quecksilber in den Zylinder (bei A) und erhitzt denselben auf einer grösseren Gasflamme. Die Dämpfe des Quecksilbers kondensieren in dem Luftkühler G. Die das Tellur enthaltenden Glasröhrchen wurden mit reinem Stickstoff gefüllt und sodann zugeschmolzen. Die Temperatur in dem Zylinder war etwa 350°. Es wurden vier verschiedene Präparate erhitzt.

Fig. 3.

Tabelle 18 [1]).

(P_{14})	6·237	(Mittel aus 6·236 und 6·238) (4 g)
(P_{13})	6·222	(Mittel aus 6·220 und 6·224) (4 g)
(P_4)	6·150	(Mittel aus 6·152 und 6·148) (3·5 g)
(P_{IV})	6·150	(Mittel aus 6·152 und 6·148) (7 g)

Nach dreitägigem Erhitzen wurde der Zylinder geöffnet; man schreckte die Präparate in Rüböl ab. Sodann wurde gefunden (vgl. Tabelle 19, S. 607).

Die Röhrchen, welche die Präparate (P_{13}), bzw. (P_{IV}) enthalten, wurden nicht geöffnet, da die Werte des spezifischen Gewichts von

[1]) (P_4) und (P_{IV}), zwei Teile desselben Präparats, wurden in dieser Weise bezeichnet, damit wir dieselben später voneinander unterscheiden können.

Tabelle 19[1]).

Nummer des Präparats	$d\frac{25^0}{4^0}$ vor dem Erhitzen	Neue Nummer des Präparats	$d\frac{25^0}{4^0}$ nach dem Erhitzen
(P_{14})	6·237	$(P_{14})_1$	6·231 { Mittel aus 6·332 und 6·230
(P_4)	6·150	$(P_4)_1$	6·180 { Mittel aus 6·182 und 6·177

$(P_{14})_1$, bzw. $(P_4)_1$ darauf hindeuten, dass sich das Gleichgewicht bei 350° noch nicht eingestellt hatte.

Nachdem die Präparate (P_{13}), (P_{IV}), $(P_{14})_1$ und $(P_4)_1$ aufs neue während zwei Wochen erhitzt worden waren, schreckten wir dieselben ab und bestimmten das spezifische Gewicht.

Tabelle 20.

Nummer des Präparats	$d\frac{25^0}{4^0}$ vor dem Erhitzen	Neue Nummer des Präparats	$d\frac{25^0}{4^0}$ nach dem Erhitzen
$(P_{14})_1$	6·231	$(P_{14})_2$	6·223 { Mittel aus 6·222 und 6·224
(P_{13})	6·222	$(P_{13})_2$	6·225 { Mittel aus 6·225 und 6·226
$(P_4)_1$	6·180	$(P_4)_2$	6·200 { Mittel aus 6·198 und 6·202
(P_{IV})	6·150	$(P_{IV})_2$	6·854 { Mittel aus 6·855 und 6·853

Tatsächlich haben sich die spezifischen Gewichte der ersten drei Präparate einander genähert; das vierte lieferte indes einen ganz aussergewöhnlich hohen Wert.

Die Präparate $(P_{13})_2$, $(P_{14})_2$ und $(P_4)_2$ wurden wiederum in der bekannten Weise in die Röhrchen eingeschmolzen und aufs neue (während vier Wochen) auf 350° erhitzt. Die Tabelle 21 enthält die Versuchsdaten nach dem Abschrecken.

Tabelle 21.

Nummer des Präparats	$d\frac{25^0}{4^0}$ vor dem Erhitzen	Neue Nummer des Präparats	$d\frac{25^0}{4^0}$ nach dem Erhitzen
$(P_{14})_2$	6·223	$(P_{14})_3$	6·203 { Mittel aus 6·200 und 6·205
$(P_{13})_2$	6·225	$(P_{13})_3$	6·203 { Mittel aus 6·202 und 6·204
$(P_4)_2$	6·200	$(P_4)_3$	—[2])

[1]) (P_4) bezeichnen wir nach der ersten Erhitzung mit $(P_4)_1$, nach der zweiten mit $(P_4)_2$ usw. In derselben Weise werden die übrigen Präparate angedeutet.

[2]) Das $(P_4)_3$ enthaltende Röhrchen zersprang, nachdem es zwei Wochen erhitzt war.

Tabelle 22 enthält eine Übersicht sämtlicher Versuche bei 350°.

Tabelle 22.

Nummer des Präparats	$d\frac{25^\circ}{4^\circ}$ vor dem Erhitzen	Neue Nummer des Präparats	$d\frac{25^\circ}{4^\circ}$ nach dem Erhitzen während drei Tagen	Neue Nummer des Präparats	$d\frac{25^\circ}{4^\circ}$ nach dem Erhitzen während weiterer zwei Wochen	Neue Nummer des Präparats	$d\frac{25^\circ}{4^\circ}$ nach dem Erhitzen während weiterer vier Wochen
(P_{14})	6·237	$(P_{14})_1$	6·231	$(P_{14})_2$	6·223	$(P_{14})_3$	6·203
(P_{13})	6·222	—	—	$(P_{13})_2$	6·225	$(P_{13})_3$	6·203
(P_4)	6·150	$(P_4)_1$	6·180	$(P_4)_2$	6·200	—	—
(P_{IV})	6·150	—	—	$(P_{IV})_2$	6·854	—	—

Die Tabelle zeigt, dass die spezifischen Gewichte von (P_{14}) und (P_{13}) beide geringer geworden sind, während dagegen das von (P_4) gestiegen ist: sie haben sich einander genähert.

Zahlreiche Versuche wurden angestellt, um ein Präparat zu erhalten, das ein so hohes spezifisches Gewicht wie $(P_{IV})_2$ hatte; sowohl durch Impfen von Präparaten mit niedrigem spezifischen Gewicht, mit solchen, die ein höheres hatten, als durch Verwendung von SO_2, bzw. NH_3 als Katalysatoren. Diese Stoffe wurden speziell gewählt, da die Untersuchungen von Alexander Smith[1]) und seinen Mitarbeitern, sowie auch die von Kruyt[2]) ergeben hatten, dass diese Agenzien beim Schwefel, bzw. beim Selen als Katalysatoren zu wirken imstande sind. Wir haben in dieser Richtung jedoch keine Resultate erzielt.

Unsere in diesem Kapitel mitgeteilten Versuche finden ihre Erklärung durch die Annahme, dass das Tellur zwei verschiedene Modifikationen zu bilden imstande ist (Te_A, bzw. Te_B), die bei jeder Temperatur ein ganz bestimmtes Gleichgewicht (feste Lösung) bilden, das sich mittels des Symbols:

$$Te_A \rightleftarrows Te_B$$

zum Ausdruck bringen lässt.

Einen weitern Beweis hierfür bringen die folgenden Versuche.

d) Weitere Versuche, bei denen Tellur erhitzt wird auf eine Temperatur, die niedriger liegt als die, auf welche es zuvor erhitzt gewesen ist.

Zu diesen Versuchen benutzten wir zwei Präparate, (P_{39}) und (P_{40}), die zuvor auf etwa 370° erhitzt waren. Dieselben wurden in zugeschmolzenen Röhrchen aus Jenaglas in reinem Stickstoff erhitzt und

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 602 (1905).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 513 (1908); Zeitschr. f. anorg. Chemie **64**, 305 (1909).

zwar in einem kleinen Trockenschrank, dessen Temperatur 170° war. Nach vierwöchentlichem Erhitzen wurden die Präparate in Rüböl abgeschreckt.

Tabelle 23.

Nummer des Präparats	$d\frac{25^\circ}{4^\circ}$ vor dem Erhitzen	Neue Nummer des Präparats	$d\frac{25^\circ}{4^\circ}$ nach dem Erhitzen
(P_{39})	6·207	(P_{41})	6·194 (Mittel aus 6·195 und 6·193 (6 g)
(P_{40})	6·280	(P_{42})	6·250 (Mittel aus 6·248 und 6·251) (3·5 g)

Das spez. Gewicht beider Präparate ist stark gefallen; hier hat eine Umwandlung stattgefunden, die sich durch das Symbol:

$$Te_B \rightarrow Te_A$$

beschreiben lässt.

Rückblick.

Während wir die Mitteilung unserer Versuchsergebnisse über den Einfluss anderer Agenzien (Licht, ultraviolette Strahlen usw.) auf das Gleichgewicht:

$$Te_A \rightleftarrows Te_B$$

auf später verschieben, soll hier noch ein Rückblick auf die ältern Untersuchungen über die Modifikationen des Tellurs geworfen werden, wobei wir uns auf den neuerworbenen Standpunkt stellen. Dass für das spez. Gewicht von verschiedenen Forschern sehr verschiedene Zahlenwerte gefunden wurden, wie Tabelle 24 zeigt, erklärt sich leicht durch die verschiedene Vorgeschichte des untersuchten Tellurs; dieselbe wurde nicht berücksichtigt und musste zu auseinandergehenden Werten führen.

Was die von Matthiessen und später von Exner beobachteten Erscheinungen beim elektrischen Leitvermögen des Tellurs betrifft, so deuten dieselben wohl auf eine dynamische Allotropie, aber es hat keinen Zweck, die von jenen Forschern ermittelten Resultate genauer zu analysieren, da die nötigen Daten (z. B. das spez. Gewicht) zur Charakteristik der betreffenden Präparate fehlen.

Eine Erweiterung dieser Untersuchungen in der angedeuteten Richtung, sowie auch derjenigen Werner Hakens über die thermoelektrische Kraft des Tellurs, wäre sehr erwünscht und soll später in Angriff genommen werden. Dabei ist es dann wichtig, das elektrische Leitvermögen (bzw. den Temperaturkoeffizienten desselben) zu messen an Präparaten, deren Vorgeschichte und spez. Gewicht genau bekannt sind. Die Ergebnisse von Berthelot und Fabre (vgl. S. 590ff.) werden

Tabelle 24.

Spez. Gewicht des Tellurs nach ältern Untersuchungen.

Name des Beobachters[1])	Spezifisches Gewicht	Bemerkungen über die Vorgeschichte der betreffenden Präparate
Berzelius[2])	6·2324	?
	6·2445	?
Rammelsberg[3])	6·398	Nach dem Schmelzen
	5·928	Mittels SO_2 gefällt
Spring[4])	6·2194	Nach dem Schmelzen; bei 20° bestimmt
Klein und *Morel*[5])	6·204; 6·215	Nach dem Schmelzen; Temp. ?
Lenher und *Morgan*[6])	6·194; 6·200; 6·204; 6·1993	Zweimal destilliert in H_2; bei 20° bestimmt
Fay und *Gillson*[7])	6·243	?
Beljankin[8])	Siehe Seite 594	Siehe Seite 594
Kahlbaum, *Roth* und *Siedler*[9])	6·23538	Im Vakuum destilliert; bestimmt bei 20°

ohne weiteres verständlich, wenn wir die dynamische Allotropie des Tellurs ins Auge fassen. Dagegen kann den Werten für die spez. Wärme der von diesen Forschern untersuchten Präparaten keine Bedeutung beigelegt werden: dieselben beziehen sich auf feste Lösungen von Te_A in Te_B in unbekannten Konzentrationen. Dasselbe ist der Fall bei den von Regnault[10]), sowie von Kahlbaum, Roth und Siedler[11]) ausgeführten Bestimmungen der spez. Wärme des Tellurs. Ähnliches gilt für sämtliche andern „Konstanten" des Tellurs (ausser dem Atomgewicht), und diese wären somit aus der Literatur zu streichen.

Ferner sei darauf hingewiesen, dass unsere Untersuchung ergibt, dass der von Berthelot und Fabre vermutete „Umwandlungspunkt" hinfällig wird.

---

[1]) Eine häufig zitierte Abhandlung von Priwoznik konnten wir infolge falscher Literaturangabe nicht wieder auffinden.
[2]) Pogg. Ann. **28**, 392 (1833).
[3]) Vgl. S. 603.
[4]) Bull. Acad. Belg. [3] **2**, 88 (1881).
[5]) Ann. Chim. Phys. [6] **5**, 59 (1885).
[6]) Journ. Americ. Chem. Soc. **22**, 28 (1900).
[7]) Americ. Chem. Journ. **27**, 81 (1902).
[8]) Vgl. S. 594.
[9]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 177 (1902).
[10]) Ann. Chim. Phys. **46**, 280 (1856).
[11]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 177 (1902).

Zusammenfassung.

1. Es wurde nachgewiesen, dass Tellur (ebenso wie Phosphor, Selen und Schwefel) den dynamisch-allotropen Stoffen zuzuzählen ist.

2. Dass die Verschiebung des Gleichgewichts:

$$Te_A \rightleftarrows Te_B$$

u. a. durch Änderung der Temperatur stattfindet.

3. Die bisher in der Literatur angegebenen „Konstanten" des Tellurs (ausser dem Atomgewicht) sind somit zu streichen.

4. Sofern es die vorhandenen Daten erlaubten, liessen sich die Angaben der ältern Literatur über das Tellur vom neuerworbenen Standpunkt einheitlich erklären.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium
im Dezember 1912.

Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen. VI.

Über das Leitvermögen des reinen Wassers.

Von

Richard Lorenz.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 1. 13.)

In der vierten Mitteilung habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die Koinzidenz der aus der Ionenbeweglichkeit berechneten Ionendurchmesser und der aus der kinetischen Theorie berechneten Atomdurchmesser für die Ionen des Wassers nicht eintrifft. Ebendaselbst und in der fünften Mitteilung habe ich dem Gedanken Ausdruck verliehen[1]), dass geprüft werden müsste, ob die Geschwindigkeitserhöhung, welche die Ionen des Wassers in Wasser erfahren, damit zusammenhängt, dass diese Ionen im chemischen Gleichgewicht mit den neutralen Molekülen des Lösungsmittels (Wasser) stehen. Das chemische Gleichgewicht fordert einen kinetischen Austausch zwischen diesen und den Ionen.

Um diese Verhältnisse näher zu untersuchen, werden die folgenden Rechnungen an bekannten Daten über das Leitvermögen des reinen Wassers durchgeführt.

Molekularkinetische Berechnung der Beweglichkeit des Wasserstoffions und des Hydroxylions für verschiedene Temperaturen.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel von Einstein:

$$u = \frac{K.F}{N.6.\pi.\eta.\varrho}, \tag{1}$$

in welcher die Buchstaben die schon früher angegebene Bedeutung besitzen. Durch Einsetzen der Zahlenwerte erhält man:

$$u = \frac{1}{\eta \cdot \varrho} \cdot \frac{10^8.9654.96540.}{6{\cdot}2.10^{23}.6.\pi}$$

oder:

$$u = \frac{1}{\eta \cdot \varrho} \cdot 7975.10^{-12}. \tag{2}$$

---

[1]) Vgl. auch Nernst-Festschrift S. 276. (Halle a. S., W. Knapp).

Der Atomradius (ϱ) ergibt sich nach der schon früher erwähnten Formel von Reinganum aus dem Atomdurchmesser:

$$\sigma = 2\varrho = 0{\cdot}882\,.\,10^{-8}\sqrt[3]{\text{Atomvolumen.}} \tag{3}$$

Die Dichte des festen Wasserstoffs nach Dewar zu 0·086 angenommen, ergibt das Atomvolumen zu 11·721, und somit wird der Radius:

$$\varrho_{\bar{H}} = {}^1/_2\,.\,0{\cdot}882\,.\,10^{-8}\sqrt[3]{11{\cdot}721}$$

oder:

$$\varrho_H = 1{\cdot}0018\,.\,10^{-8}\ \text{cm.} \tag{4}$$

Die Formel für die Beweglichkeit des Wasserstoffions bei verschiedenen Temperaturen ergibt sich dann unter Benutzung von (2) zu:

$$u' = \frac{1}{\eta}\cdot 7960{\cdot}7\,.\,10^{-4}. \tag{5}$$

Die Berechnung der Beweglichkeit des Hydroxylions (v) erfolgt vollkommen analog.

Der Radius des Hydroxyls ergibt sich ebenfalls aus Formel (3), wenn das Atomvolumen des Hydroxyls gegeben ist. Das Atomvolumen des Hydroxyls kann nach dem Gesetz von Neumann-Kopp durch Addition der Atomvolumina von festem Sauerstoff und festem Wasserstoff gefunden werden. Setzen wir die Dichte des festen Sauerstoffs mit Dewar zu 1·27, so ergibt sich das Atomvolumen des Sauerstoffs zu 12·598 und das Atomvolumen des Hydroxyls zu:

$$12{\cdot}598 + 11{\cdot}721 = 24{\cdot}319.$$

Der Radius des Hydroxyls ergibt sich dann zu:

$$\varrho_{OH} = 1{\cdot}2775\,.\,10^{-8}\ \text{cm.} \tag{6}$$

und mithin ergibt sich die Beweglichkeit des Hydroxylions (v') zu:

$$v' = \frac{1}{\eta}\cdot 6242{\cdot}7\,.\,10^{-4}. \tag{7}$$

In der folgenden Tabelle sind die Beweglichkeiten des Wasserstoffions und des Hydroxylions nach den Formeln (4) und (7) berechnet und nebst den zugehörigen Reibungskoeffizienten für Wasser (nach Thorpe und Rodgers) für verschiedene Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Molekularkinetisch berechnete Beweglichkeit des Wasserstoffions und des Hydroxylions bei verschiedenen Temperaturen:

Temp. t°	η in dyn/cm	u' Wasserstoffion	v' Hydroxylion
0	0·01778	44·8	35·1
10	0·01303	61·1	47·9
20	0·01002	79·4	62·3

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Temp. t^0	η in dyn/cm	u' Wasserstoffion	v Hydroxylion
30	0·00798	99·8	78·2
40	0·00654	121·7	95·9
50	0·00548	145·3	113·9
60	0·00468	170·1	133·3
70	0·00406	196·1	153·8
80	0·00356	223·6	175·4
90	0·00316	251·9	197·6
100	0·00283	281·3	220·6

Es handelt sich jetzt darum, die berechneten Werte mit den beobachteten zu vergleichen.

Für die Beweglichkeit der Ionen bei verschiedenen Temperaturen hat Kohlrausch die Interpolationsformel abgeleitet:

$$u_t = u_{18}\{1 + \alpha(t - 18)\} \tag{8}$$

Für das $H^{\cdot}$-Ion gilt $u_{18} = 318$ und $\alpha = 135 . 10^{-4}$ und für das OH'-Ion $v_{18} = 174$ und $\alpha = 180 . 10^{-4}$. Die auf solche Weise berechneten Ionenbeweglichkeiten sind in den folgenden beiden Tabellen unter der Rubrik „nach Kohlrausch" mit den nach der molekularkinetischen Formel von Einstein berechneten zusammengestellt.

Tabelle 2

Beweglichkeit des $H^{\cdot}$-Ions

Temp. t^0	nach Kohlrausch u	berechnet u'	Differenz $\delta_{(u)} = u - u'$	Quotient ξ
0	230·4	44·8	186·2	5·1
10	279·1	61·1	218·0	4·6
20	327·7	79·4	248·3	4·1
30	376·4	99·8	276·6	3·7
40	425·0	121·7	303·3	3·5
50	473·7	145·3	328·4	3·3
60	522·3	170·1	352·2	3·1
70	571·0	196·1	374·9	2·9
80	619·7	223·7	396·0	2·8
90	668·3	251·9	416·4	2·7
100	717·0	281·3	435·7	2·5

Tabelle 3.

Beweglichkeit des OH'-Ions

Temp. t^0	nach Kohlrausch v	berechnet v'	Differenz $\delta_{(v)} = v - v'$	Quotient ξ
0	117·6	35·1	82·5	3·4
10	148·9	47·9	101·0	3·1

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Temp. t^{0}	nach Kohlrausch v	berechnet v'	Differenz $\delta_{(v)} = v - v'$	Quotient ξ
20	180·3	62·3	118·0	2·9
30	211·6	78·2	133·4	2·7
40	242·9	95·5	147·4	2·6
50	274·2	113·9	160·3	2·4
60	305·5	133·3	172·3	2·3
70	336·9	153·8	183·1	2·2
80	368·2	175·4	192·9	2·1
90	399·5	197·6	201·9	2·0
100	430·8	220·6	210·2	1·9

Zu diesen beiden Tabellen (2 und 3) ist folgendes zu bemerken: Es tritt zunächst die Tatsache entgegen, dass die nach der molekularkinetischen Formel berechneten Beweglichkeiten der Ionen des Wassers durchwegs wesentlich kleiner sind als die nach Kohlrausch aus den Beobachtungen abgeleiteten, tatsächlichen Beweglichkeiten. Es übertrifft die beobachtete Ionenbeweglichkeit des Wasserstoffs diejenige der berechneten zwischen 0 und 100° um das 5·1 bis 2·5 fache (siehe Quotient), die des Hydroxyls in demselben Temperaturintervall um das 3·4 bis 1·9 fache.

Dass diese Diskrepanz nicht davon herrührt, dass die molekularkinetische Formel nicht anwendbar sei auf die Schätzung der Beweglichkeit von Teilchen von der Grössenordnung der Ionen ist deshalb unwahrscheinlich, weil ja in der vierten Mitteilung gezeigt ist, dass Ionendurchmesser von Ionen wie $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Tl^{\cdot}$ usw. (welche dem Lösungsmittel fremd sind) mit dem Atomdurchmesser übereinstimmen.

Die tatsächliche Beweglichkeit der Ionen des Wassers verhält sich also so, als ob das Ion einen durch den Quotienten ξ ausgedrückten, um so viel kleinern Radius hätte, als die entsprechende Atomkugel. Da es nun insbesondere für Wasserstoff nicht wahrscheinlich ist, dass die Atomkugel ihrem Radius nach um so viel fehlerhaft bestimmt ist, so folgt daraus, dass die Ionen des Wassers sich um die Grösse ξ zu schnell bewegen.

Prüfung der Hypothese des Leitvermögens nach Grotthus.

Es ist schon früher darauf hingewiesen worden, dass eine der Möglichkeiten, die Erhöhung der Beweglichkeiten der Ionen des Wassers mit dem Austausch dieser Ionen und den neutralen Molekeln in Beziehung zu bringen, folgende ist: Wenn ein wanderndes Ion, beispiels-

weise ein $H^{\cdot}$-Ion auf seinem Wege mit einer neutralen Wassermolekel zusammentrifft, so ist der Fall denkbar, dass es von derselben aufgenommen wird, während das in der neutralen Molekel schon vorhandene Wasserstoffatom auf der andern Seite als Ion ausgestossen wird und die Wanderung fortsetzt. Ein wanderndes Wasserstoffion würde hiernach die auf seinem Wege liegenden Wassermolekeln als Wanderungslänge ersparen. Mithin würde das Leitvermögen des Ions erhöht erscheinen, da es den Weg nicht vollständig durch Wanderung, sondern teilweise durch eine chemische Aktion zurückgelegt hat. Es erinnert dies einigermassen an die Vorstellungen über das elektrolytische Leitvermögen, welche Grotthus sich gebildet hatte, weshalb ich den Namen dieses Forschers zur Bezeichnung dieser Art des Leitvermögens gewählt habe. Diese Hypothese lässt sich aber mit Hilfe der obigen Daten und Berechnungen prüfen.

Wir erinnern uns zu diesem Zwecke, dass wir setzen können:

$$U = \frac{u}{F} \text{ und } U' = \frac{u'}{F}, \tag{9}$$

wobei dann U und U' in cm pro Sekunde ausgedrückt sind. Es ist dann die Wegdifferenz:

$$\Delta = \frac{\delta}{F}, \tag{10}$$

ebenfalls in cm pro Sekunde ausgedrückt.

Δ soll nun der Anzahl der auf dem Wege U in der Zeiteinheit gelegenen und beim Austausche getroffenen Molekeln entsprechen. Die Anzahl dieser „wirksamen" Molekeln werde mit W bezeichnet, dann ist, wenn r der Radius einer solchen ist, die Länge:

$$\Delta = 2r.W.\text{cm}. \tag{11}$$

Die Anzahl W ist nunmehr zu bestimmen, wenn die Ionenkonzentration des Wassers gegeben ist. Ist C die Gesamtkonzentration des Wassers, und N_0 die absolute Anzahl der Molekeln in der g-Molekel, so ist $C.N_0.10^{-3}$ die Anzahl der Molekeln im ccm, und die Anzahl der auf einem cm liegenden Molekeln Z ist:

$$Z = \sqrt[3]{C.N_0.10^{-3}} \text{ pro cm}. \tag{12}$$

Denken wir uns jetzt eine gewisse Anzahl dieser Molekeln (D) durch Dissociation aus dem linearen Verbande entfernt, so verbleibt als Rest die Anzahl der bei dem Grotthusschen Leitvermögen die Beweglichkeit beschleunigenden „wirksamen" Molekeln pro cm (w) übrig:

$$w = Z - D. \tag{13}$$

Die Anzahl der verschwindenden Molekeln pro cm berechnet sich aus der linearen Ionenkonzentration des Wassers (c) analog (12) zu:

$$D = \sqrt[3]{c.N.10^{-3}} \text{ pro cm}, \tag{14}$$

und demgemäss ist:

$$w = \sqrt[3]{C.N.10^{-3}} - \sqrt[3]{c.N.10^{-3}} \text{ pro cm}. \tag{15}$$

Die Anzahl W der auf dem Wege U liegenden Molekeln ist:

$$W = w.U, \tag{16}$$

und wenn deren Durchmesser $2r$ ist, so folgt für die Differenz:

$$\Delta = 2r\,U\left(\sqrt[3]{C.N.10^{-3}} - \sqrt[3]{c.N.10^{-3}}\right). \tag{17}$$

Diese Gleichung können wir aber unter Berücksichtigung von (9) und (10) schreiben als:

$$\delta = u\left(2r\sqrt[3]{C.N.10^{-3}} - 2r\sqrt[3]{c.N.10^{-3}}\right), \tag{18}$$

und sie erlaubt uns, die oben angegebene Hypothese zu prüfen.

Um Formel (18) zahlenmässig auszudrücken, ist zunächst der Durchmesser der Wassermelekel zu berechnen. Es ist:

$$2r = 0{\cdot}882.10^{-8}.\sqrt[3]{18},$$

wobei für das Atomvolumen des Wassers 18 gesetzt ist. Die Konzentration des Wassers kann wegen des kleinen Ausdehnungskoeffizienten ziemlich unabhängig von der Temperatur zu 55·55 fach normal gesetzt werden. Es ist dann:

$$2r\sqrt[3]{C.N.10^{-3}} = 2r\sqrt[3]{55{\cdot}55.6{\cdot}2.10^{23}.10^{-3}} = 75{\cdot}205.10^{-2},$$

ferner ergibt der Ausdruck:

$$2r\sqrt[3]{N.10^{-3}} = 19{\cdot}7095.10^{-2},$$

so dass die Gesamtformel (18) die Gestalt annimmt:

$$\delta = u\left(75{\cdot}205.10^{-2} - 19{\cdot}7095.10^{-2}\sqrt[3]{c}\right). \tag{18a}$$

Zur Berechnung von $\sqrt[3]{c}$, wo c die Ionenkonzentration des Wassers bedeutet, sind in folgendem die Untersuchungen von Lorenz und Böhi[1]) verwendet worden.

In der folgenden Tabelle 4 sind die Resultate dieser Berechnungen zusammengestellt. Kolonne 1 enthält die Temperatur t, Kolonne 2 die Ionenkonzentration des Wassers nach der Arbeit von Lorenz und

[1]) Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen. II. Die elektrolytische Dissociation des Wassers, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 733 (1909).

Böhi. Dieselben sind, wo es erforderlich ist, interpoliert. Kolonne 3 enthält $\sqrt[3]{c}$. In Kolonne 4 sind die Differenzen $\delta(u)$ der Beweglichkeit des Wasserstoffions nach Tabelle 2 dieser Abhandlung angegeben. Kolonne 5 enthält dieselben Grössen nach Formel (18a) berechnet. In Kolonne 6 sind die Differenzen der Ionenbeweglichkeit des Hydroxyls $\delta(v)$ nach Tabelle 3 dieser Abhandlung angegeben, und Kolonne 7 enthält dieselben nach Formel (18a) berechnet.

Tabelle 4.

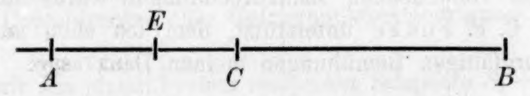
1	2	3	4	5	6	7
t	$c \cdot 10^2$	$\sqrt[3]{c} \cdot 10^3$	$\delta(u)$ gef.	$\delta'(u)$ ber.	$\delta(v)$ gef.	$\delta'(v)$ ber.
0	0·37	3·332	186·2	173·1	82·5	88·4
10	0·62	3·958	218·0	209·6	101·0	111·9
20	0·90	4·481	248·3	246·2	118·0	135·4
30	1·36	5·143	276·6	282·7	133·4	158·9
40	1·93	5·779	303·3	319·2	147·4	182·4
50	2·66	6·431	328·4	355·6	160·3	205·9
60	3·55	7·081	352·2	392·1	172·3	229·4
70	4·61	7·725	374·9	428·5	183·1	252·8
80	5·84	8·359	396·0	465·0	192·9	276·3
90	7·23	8·975	416·4	501·4	201·9	299·7
100	8·60	9·510	435·7	537·8	210·2	323·2

Wie aus vorstehenden Zahlen ersichtlich ist, findet insbesondere für das Wasserstoffion in grossen Grundzügen eine auffallende Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte der Abweichungen von den aus dem Ionenradius berechneten und den tatsächlichen Geschwindigkeiten statt. Für das Hydroxylion ist die Übereinstimmung nicht ganz so befriedigend. Für beide Ionen ist aber zu bedenken, dass ja deren Ionengeschwindigkeit überhaupt nicht allzu genau bekannt ist. Ferner ist zu berücksichtigen, dass beim Vergleich der hier angeführten Zahlen δ gef. und δ' ber. es sich schon um Differenzen von Differenzen handelt. Unter diesem Gesichtspunkte dürfte die Übereinstimmung, soweit sie vorhanden ist, doch von nicht zu unterschätzender Bedeutung sein, zumal wenn man in Betracht zieht, dass die Berechnung auf rein kinetischem Wege und unter Annahme der absoluten Molekulardimensionen durchgeführt wurde.

Gegenüber einer genauen Kritik der obigen Zahlen, insbesondere auch, wenn man deren beiderseitigen Gang betrachtet, sind die so erhaltenen Resultate in quantitativer Hinsicht noch nicht voll befriedigend. Für eine quantitativ exakte Prüfung wäre vor allen Dingen das Leit-

vermögen des Wassers und die Beweglichkeit seiner Ionen nochmals genauer experimentell zu revidieren.

Wenn man Wert darauf legt, die Tatsache, dass die berechneten δ'-Werte mit steigender Temperatur durchweg rascher ansteigen als die „gefundenen" δ-Werte, schon jetzt erklären zu wollen, so ist in theoretischer Hinsicht folgendes anzumerken. Ist δ' (ber.) grösser als δ (gef.)[1], so bedeutet dies unter Annahme, dass der Ionendurchmesser einwandfrei feststeht, dass im Austauschvorgang theoretisch eine grössere Geschwindigkeit berechnet wird als tatsächlich stattfindet, dass also dem Austausch nach der jetzt angenommenen Austauschtheorie eine stärker beschleunigende Wirkung zugeschrieben wird, als ihm tatsächlich zukommt. Es müsste also in dem Austausch selbst noch etwas, seine Wirkung Verzögerndes gefunden werden, das bis jetzt nicht berücksichtigt ist. Dies aber ist nach der Art der Ableitung obiger Gleichungen naheliegend anzugeben. Es ist nämlich, wie ersichtlich, die Annahme gemacht, dass der Weg des gleichsam durch die neutrale Molekel hindurch wandernden Ions vollständig gespart wird, d. h. dass dieser kleine Weg mit unendlicher Geschwindigkeit zurückgelegt wird. Diese Annahme ist ohnehin unwahrscheinlich. In Wirklichkeit wird der Austauschprozess, der ja eine chemische Reaktion ist, eine gewisse Zeit erfordern, und das Ion wird also auf seinem Wege etwas zurückgehalten, d. h. seine Beschleunigung wird etwas kleiner als in obiger Berechnung vorausgesetzt ist, seine Wegdifferenz wird also kleiner sein als die berechnete. Das ist es aber, was gerade die Tabelle ergibt, und es liegen also die Nichtübereinstimmungen derselben im Sinne der unter dem Namen Grotthussches Leitvermögen entwickelten Anschauungen. Es wäre nicht unmöglich, auf diesem Wege zu einer direkten Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten (Wechselwirkung von Ionen mit neutralen Molekeln im chemischen Gleichgewicht) zu gelangen. Man kann sich das soeben Gesagte auf geometrischem Wege noch folgendermassen veranschaulichen:



Die Strecke AB der Figur sei der Weg, gemessen in cm, den ein Ion, z. B. Wasserstoffion, in einer Sekunde zurücklegt. Nach der kinetischen Theorie sollte es jedoch, der Grösse seines Radius entsprechend, nur den Weg AC zurücklegen. Wir denken uns jetzt über den Weg

[1]) Dies ist mit Ausnahme der drei ersten Zahlen in den Kolonnen 4 und 5 bei allen übrigen der Fall.

AB eine gewisse Anzahl neutraler Molekeln verteilt, deren Durchmesser das Ion im Sinne der Austauschtheorie nicht zu passieren braucht, die also von dem Wege ausgeschaltet werden. Denkt man sich die neutralen Molekeln alle gegen B hin aneinander geschoben, so müsste genau die Strecke CB ausgefüllt werden, um die Differenz in den Geschwindigkeiten zu korrigieren — denn diese Differenz ist CB. Der Wanderungsvorgang liesse sich dann schematisch in zwei Teile zerlegen. Das Ion würde gemäss seinem Radius den Weg AC in einer Sekunde zurücklegen und im Augenblick, wo es in C angekommen, den Weg CB in unendlich kleiner Zeit.

Die Menge der zwischen den Punkten A und B liegenden neutralen Molekeln ist aus der Konzentration und der Grösse der Molekeln berechnet. Wenn diese Menge gerade genau auf die Strecke CB geht, so würden in obiger Tabelle die berechneten mit den gefundenen δ-Werten exakt übereinstimmen. Diese Menge ergibt sich aber grösser, sie möge zusammengeschoben EB betragen. Nun ist die Sachlage die: Ist die Geschwindigkeit auf AC nach der kinetischen Theorie richtig berechnet, so würde das Ion auch in diesem Falle den Weg AC in einer Sekunde zurücklegen. Es wird dabei den Punkt E von A aus z. B. in 0·7 Sekunden erreichen. Da es aber den Weg AB in einer Sekunde zurücklegt, was Erfahrung ist, so kann es nicht den Weg EB in unendlich kleiner Zeit zurückgelegt haben. Es wird vielmehr hierzu in diesem Beispiel 0·3 Sekunden gebrauchen. Es findet also eine Beschleunigung durch die dazwischen liegenden Molekeln infolge des Austausches statt, doch nicht so, als ob die Geschwindigkeit unendlich gross wäre, oder als ob der Weg, der durch die Durchmesser der neutralen Molekel gegeben ist, einfach ausgeschaltet wäre.

Diesbezügliche Untersuchungen werden fortgesetzt, weil aus dem Vorstehenden ein endgültiges Urteil über die in dieser Arbeit aufgerollten Fragen noch nicht erreicht ist.

Bei den vorstehenden Zahlenrechnungen wurde ich von Herrn stud. math. C. F. Funke unterstützt, dem ich auch an dieser Stelle für seine sorgfältigen Bemühungen meinen Dank sage.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie am physikalischen Verein, Januar 1913.

Studien zur chemischen Affinität. VIII.

Kristallinische Umwandlungen der Alkalisalze.

Von

J. N. Brönsted.

(Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule Kopenhagen.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 9. 1. 13.)

1. Einleitung.

In einer jüngst erschienenen Arbeit[1]) habe ich eine neue elektrometrische Methode angewandt zur Messung der Affinität bei Umwandlungen reziproker Salzpaare. Die Methode, die auf der Möglichkeit basiert, eines der beiden dem labilen Systeme angehörigen Salze in irgend einer Weise elektromotorisch bilden zu können, besitzt einen sehr allgemeinen Charakter; es wird aber in den meisten Fällen notwendig sein, im voraus die Bedingungen festzustellen, unter denen die zu benutzenden Elemente sich realisieren lassen, und solche Doppelsalze ausfindig zu machen, die für die Untersuchung in jedem einzelnen Falle am geeignetsten sind. Diese Vorarbeiten werden nicht selten bedeutend schwieriger und weitläufiger sein als die eigentliche Affinitätsmessung. Obwohl hierin natürlich keine prinzipielle Einschränkung der Methode zu sehen ist, ist es doch nicht zu leugnen, dass ein Bedürfnis grösserer Einfachheit in experimenteller Hinsicht bei den hier erwähnten Vorgängen vorhanden ist. Diese Einfachheit ist bei der im folgenden beschriebenen Methode erreicht, welche ausserdem den Vorteil besitzt, die für die meisten wichtigen Salze schon vorliegenden Daten der Löslichkeit, Dampfdrucks- oder Gefrierpunktserniedrigung benutzen zu können.

Wenn wir aus einem System reziproker Salzpaare $S_1 + S_2$, $S_3 + S_4$ die vier Einzelsalze herausnehmen und aus dem kristallinischen Zustand isotherm und reversibel in sehr verdünnte Lösungen gleicher Konzentration überführen, so würde im allgemeinen die Differenz der ge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 206 (1912).

wonnenen Arbeiten oder, wie wir es auch ausdrücken können, der Lösungsaffinitäten gleich der gesuchten Umwandlungsaffinität sein, d. h. gleich der Affinität des Vorgangs:

$$S_1 + S_2 \rightarrow S_3 + S_4.$$

Sind die Lösungsaffinitäten A_1, A_2, A_3 und A_4, so haben wir also die Umwandlungsaffinität A:

$$A = A_1 + A_2 - A_3 - A_4.$$

Diese Gleichung wird gelten, wenn wir bei der Mischung der gebildeten Lösungen von S_1 und S_2 dieselbe Arbeit gewinnen können wie bei der Mischung der Lösungen von S_3 und S_4, und dies wird wiederum der Fall sein — jedenfalls mit grosser Annäherung — wenn die Lösungen verdünnt und die Dissociations- und Hydratationsverhältnisse einigermassen gleich sind. Wenn die Dissociationsverhältnisse verschieden sind, wie es z. B. bei den Salzpaaren $2\,KCl + Hg(NO_3)_2$, $HgCl_2 + 2\,KNO_3$ der Fall ist, gilt die Beziehung natürlich nicht. In den einfachern Fällen muss der Versuch entscheiden, wie weit die Verdünnung getrieben werden muss, um Differenzen der Lösungsaffinitäten zu erreichen, die ohne bedeutende Fehler vernachlässigt werden können.

Zur Bestimmung der Lösungsaffinitäten bedienen wir uns am besten der Gleichung:

$$x \frac{dA_1}{dx} + (1 - x) \frac{dA_2}{dx} = 0,$$

wo A_1 und A_2 die differentielle Lösungsaffinität von bzw. Salz und Wasser, und x die Konzentration ist[1]). Wenn die Konzentrationsabhängigkeit von A_2 bekannt ist, lässt sich leicht durch Integration der Differentialgleichung ein Ausdruck für A_1 ableiten, woraus die Affinität bestimmt werden kann, nämlich:

$$A_1 = \int_s^y \frac{dA_2}{dx} \cdot \frac{1-x}{x} \cdot dx,$$

wo s die Sättigungskonzentration und y die Konzentration ist, für die die Affinität gesucht wird. Die A_2-Kurve ist aus Dampfdrucksdaten oder Gefrierpunktsdaten zu berechnen.

In der vorliegenden Arbeit, in der die doppelten Umsetzungen zwischen Alkalisalzen untersucht werden, sind die Lösungsaffinitäten des Wassers aus den Dampfdrucken ermittelt. Die Untersuchungen sind bei einer Temperatur von 100° ausgeführt, bei welcher Temperatur die Dampf-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 420 (1911).

drucke für die meisten Konzentrationen von Tammann[1]) bestimmt worden sind. Seine Messungen reichen aber nicht bis zu den gesättigten Lösungen, und es entstand somit die Aufgabe, Bestimmungen der Tensionen der gesättigten Lösungen bei 100° auszuführen. Ferner erwies es sich als nötig, die Löslichkeiten der Salze bei 100° zu bestimmen, da die vorliegenden Daten nicht in allen Fällen übereinstimmen. Und schliesslich musste, wie oben erwähnt, untersucht werden, bei welchen Konzentrationen eine weitere Verdünnung der Lösungen für die Ermittlung der Umwandlungsaffinitäten unnötig ist. Da dieser Punkt für die Experimente von entscheidender Bedeutung ist, soll er hier zunächst behandelt werden.

2. Die Verdünnungsarbeit.

Wenn die Integration des obenstehenden Ausdrucks für A_1 zwischen zwei beliebigen Konzentrationsgrenzen ausgeführt wird, ergibt sich die Arbeit der entsprechenden Konzentrationsänderung. Bei verdünnten Lösungen ist aber die A_2-Kurve nicht aus den Dampfdrucken zu berechnen, weil die experimentellen Fehler hier zu stark ins Gewicht fallen. Es lassen sich hier die Berechnungen, wie ich früher gezeigt habe, auf die Gefrierpunktserniedrigungen basieren. In bezug auf Einzelheiten dieser Methode verweise ich auf die frühere Arbeit[2]) und erinnere nur daran, dass bei Konzentrationen kleiner als 1-norm. die A_2-Werte aus dem Kristallisationsaffinitätswerte des Wassers durch Annahme einfacher Temperaturproportionalität mit genügender Genauigkeit berechnet werden können. Wir finden dann leicht eine Relation zwischen A_2 und der Konzentration c bei 0°.

Die Gefrierpunktsdaten der Lösungen sind den besten vorliegenden Arbeiten entnommen[3]), und die Berechnung ist womöglich von 1- bis $^1/_{100}$-norm. Lösung durchgeführt. Bisweilen war dieses wegen zu geringer Löslichkeit des Salzes oder wegen aus andern Gründen fehlenden Daten nicht durchführbar, und die Gefrierpunktskurven sind dann zwischen engern Grenzen berechnet worden. Ein Beispiel wird die Berechnungsweise erläutern.

Für Natriumchlorid sind folgende Gefrierpunktsdaten berechnet worden:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 42 (1888).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 320 (1911).

[3]) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, S. 801. Abegg, Handbuch der anorg. Chemie.

Tabelle 1.

c	t	t_1
0·00745	0·02701	0·02707
0·02498	0·08917	0·08935
0·0627	0·2207	0·2207
0·1180	0·4077	0·4077
0·2350	0·808	0·804
0·8400	2·866	2·867
1·000	3·422	3·420

Hier bedeutet c die Konzentration, als Mol / Kilo Wasser ausgedrückt, t die gefundene Gefrierpunktserniedrigung und t_1 die aus den Ausdrücken:

$$t = 0{\cdot}0087 + 3{\cdot}382\,c + 0{\cdot}03\,c^2 \quad (1)$$

$$t = 3{\cdot}617\,c - 1{\cdot}6\,c^2 \quad (2)$$

berechneten Gefrierpunktserniedrigungen. Von diesen Gleichungen ist (1) für konzentrierte Lösungen bis $c = 0{\cdot}118$, (2) für verdünnte Lösungen bis zur selben Konzentration anwendbar. Die Lösungsarbeit für ein Mol Wasser bei Lösungen der Konzentration c und beim Gefrierpunkte[1]) berechnet sich aus:

$$A_2 = \left[79{\cdot}96\,\frac{t}{273} - 0{\cdot}0025\,t\right] 18{\cdot}02$$

oder für die Temperatur $t = 0$, indem wir annehmen, dass A und T proportional sind:

$$A_2 = 5{\cdot}235\,t - 0{\cdot}0192\,t^2.$$

Bei Gefrierpunktserniedrigungen, die kleiner sind als 3·5, können wir mit hinreichender Genauigkeit setzen:

$$\underline{A_2 = 5{\cdot}283\,t.} \quad (3)$$

Aus dieser Gleichung in Verbindung mit (1) und (2) ergibt sich:

$$A_2 = [0{\cdot}0087 + 3{\cdot}382\,c + 0{\cdot}03\,c^2]\,.\,5{\cdot}283 \quad (4)$$

$$A_2 = [3{\cdot}617\,c - 1{\cdot}6\,c^2]\,.\,5{\cdot}283, \quad (5)$$

d. h. die Lösungsarbeit A_2 des Wassers bei $t = 0$ und der Konzentration c ist nun bestimmt.

Schreiben wir nun statt der Grundgleichung, S. 622, indem $x = \frac{c}{55{\cdot}5 + c}$:

$$A_1 = -55{\cdot}5 \int \frac{d A_2}{dc} \cdot \frac{dc}{c},$$

[1]) Loc. cit.

so finden wir hieraus mittels der Gleichungen (4) und (5), indem wir die Differentialkoeffizienten:

$$\frac{dA_2}{dc} = [3{\cdot}382 + 0{\cdot}09\,c^2]\,5{\cdot}283$$

und:
$$\frac{dA_2}{dc} = [3{\cdot}617 - 3{\cdot}2\,c]\,5{\cdot}283$$

einsetzen:
$$A_1 = -55{\cdot}5\,.\,5{\cdot}283\,.\int[3{\cdot}382 + 0{\cdot}09c^2]\frac{dc}{c} \qquad (6)$$

und:
$$A_1 = -55{\cdot}5\,.\,5{\cdot}283\,.\int[3{\cdot}617 - 3{\cdot}2\,c]\frac{dc}{c}, \qquad (7)$$

oder:
$$A_1 = -293{\cdot}2\left[\frac{3{\cdot}382}{0{\cdot}43429}\log c + 0{\cdot}045c^2\right] + i \qquad (8)$$

und:
$$A_2 = -293{\cdot}2\left[\frac{3{\cdot}617}{0{\cdot}43429}\log c - 3{\cdot}2c\right] + i'. \qquad (9)$$

Von diesen Gleichungen ist (8) für konzentrierte Lösungen (bis $c = 0{\cdot}118$) und (9) für verdünnte Lösungen gültig. Setzen wir in (8) $c = 1$ und $c = 0{\cdot}1$, so ergibt sich, wenn wir mit A_c den Wert von A_1 bei der Konzentration c bezeichnen:

$$A_1 = -13 + i$$
$$A_{0\cdot1} = 2282 + i$$

und somit:
$$A_{0\cdot1} - A_1 = 2295.$$

In gleicher Weise ergibt sich mittels Gleichung (9):

$$A_{0\cdot1} = 2536 + i'$$
$$A_{0\cdot01} = 4894 + i'$$
$$A_{0\cdot01} - A_{0\cdot1} = 2358$$

und schliesslich:
$$\underline{A_1 - A_{0\cdot01} = 4653 \text{ kal.}}$$

Bei Überführung von 1 Mol *NaCl* bei 0° von molarer zu 0·01 molarer Lösung lässt sich also die Arbeit 4653 kal. gewinnen.

In ganz entsprechender Weise berechnen wir die Verdünnungsarbeit aus den Gefrierpunktsdaten bei andern Salzen. Die Daten und Berechnungen sind in den nachstehenden Tabellen angegeben, wo bei der Bestimmung von A die Integrationskonstante $= 0$ gesetzt worden ist. Die Bezeichnungen sind dieselben wie im vorstehenden Beispiel mit Natriumchlorid.

Tabelle 2.

Natriumnitrat.

c	t	t_1
0·0252	0·0895	0·0891
0·03796	0·1345	0·1340
0·05032	0·1765	0·1773
0·07584	0·265	0·266
0·1004	0·348	0·351
0·1504	0·517	0·522
0·2005	0·688	0·691
0·2529	0·863	0·866
0·3022	1·028	1·027
0·5015	1·655	1·654
1·0030	3·04	3·04

$t = 3{\cdot}55c - 0{\cdot}50c^2$

$A_1 = 293 + i$

$A_{0\cdot3} = 1341$ „

$A_{0\cdot1} = 2426$ „

$A_{0\cdot05} = 3133$ „

$A_{0\cdot02} = 4081$ „

$A_{0\cdot01} = 4796$ „

Tabelle 3.

Natriumchlorat.

Die Gefrierpunktskurve ist hier von Jahn berechnet:

$$t = 3{\cdot}5812c - 1{\cdot}304c^2$$

(gültig von $c = 0{\cdot}1$ bis $c = 0{\cdot}02$).

$A_{0\cdot1} = 2495 + i$

$A_{0\cdot02} = 4123$ „

$A_{0\cdot01} = 4844$ „

Tabelle 4.

Natriumbromid.

c	t	t_1
0·01	0·03936	0·0392
0·025	0·0952	0·0941
0·0501	0·1863	0·1858
0·0751	0·2727	0·2726
0·1002	0·3572	0·3572
0·2515	0·885	0·887
0·5064	1·787	1·789
0·7618	2·696	2·703

$t = 3{\cdot}53c + \log^2 c \,.\, 0{\cdot}03c$ (von $c = 1$ bis $0{\cdot}1$ gültig)

$t = 3{\cdot}98c - 5{\cdot}2c^2 + 100c^4$ (von $c = 0{\cdot}1$ bis $0{\cdot}1$ gültig)

$A_1 = 0 + i$

$A_{0\cdot3} = 1223$ „

$A_{0\cdot1} = 2381$ „

$A_{0\cdot1} = 2953 + i'$

$A_{0\cdot05} = 3644$ „

$A_{0\cdot01} = 5405$ „

Tabelle 5.

Natriumsulfat.

$t = 4{\cdot}967c - 3{\cdot}20c^2 - 7{\cdot}55c^3 + 23{\cdot}00c^4$

c	t	t_1
0·01	0·0509	0·0494
0·02	0·0974	0·0980
0·0587	0·280	0·280
0·1431	0·624	0·625
0·2128	0·886	0·887
0·3284	1·286	1·286

$A_{0\cdot3} = 2372 + i$

$A_{0\cdot1} = 3565$ „

$A_{0\cdot05} = 4464$ „

$A_{0\cdot01} = 6727$ „

Tabelle 6.

Natriumfluorid[1]).

v	t	t_1	$t = 4{\cdot}0c + 3{\cdot}8c^2 \log c$
0·5	1·719	1·714	$A_{0\cdot5} = 1391 + i$
0·25	0·880	0·870	$A_{0\cdot2} = 1907$ „
0·167	0·590	0·586	$A_{0\cdot1} = 2972$ „
0·125	0·450	0·454	$A_{0\cdot05} = 3683$ „
0·0833	0·305	0·305	$A_{0\cdot01} = 5451$ „
0·0625	0·230	0·232	
0·04166	0·158	0·158	

Tabelle 7.

Kaliumjodid.

c	t	t_1	$t = 3{\cdot}50c - 0{\cdot}130c^2$
0·0089	0·031	0·031	$A_1 = 76 + i$
0·0651	0·227	0·227	$A_{0\cdot2} = 1259$ „
0·2782	0·972	0·973	$A_{0\cdot1} = 2371$ „
0·6030	2·065	2·063	$A_{0\cdot05} = 3078$ „
1·003	3·38	3·38	$A_{0\cdot01} = 7727$ „

Tabelle 8.

Kaliumfluorid.

c	t	t_1	$t = 0{\cdot}0106 + 3{\cdot}3c + 0{\cdot}078c^2$
0·058	0·202	0·202	$A_1 = -48 + i$
0·177	0·595	0·595	$A_{0\cdot2} = 1151$ „
0·532	1·792	1·788	$A_{0\cdot1} = 2223$ „
0·936	3·168	3·168	$A_{0\cdot05} = 2896$ „
			$A_{0\cdot01} = 4451$ „

Tabelle 9.

Kaliumchlorat.

Die Gefrierpunktskurve ist hier von *Jahn* berechnet: $t = 3{\cdot}569c - 2{\cdot}3067c^2$ (von 0·13 bis 0·026)

$A_{0\cdot1} = 2545 + i$
$A_{0\cdot05} = 3203$ „
$A_{0\cdot02} = 4120$ „

Tabelle 10.

Kaliumsulfat.

c	t	t_1	$t = 5{\cdot}0461c - 3{\cdot}920c^2$
0·00778	0·0392	0·0390	$A_{0\cdot3} = 2471 + i$
0·01099	0·0547	0·0550	$A_{0\cdot1} = 3637$ „
0·3332	1·276	1·276	$A_{0\cdot05} = 4547$ „
			$A_{0\cdot01} = 6834$ „

[1]) R. Peters, Zeitschr. f. physik. Chemie 26, 223 (1898).

Tabelle 11.

Kaliumbromid.

c	t	t_1
0·02541	0·0902	0·0900
0·03831	0·1345	0·1347
0·05087	0·1775	0·1770
0·1018	0·3493	0·3490
0·2028	0·6877	0·6885
0·3040	1·0226	1·0250
0·6801	2·242	2·230

$t = 3{\cdot}4396\,c - 0{\cdot}220\,c^2$
(von 0·68 bis 0·1 gültig)
$t = 3{\cdot}58\,c - 1{\cdot}60\,c^2$
(von 0·1 bis 0·025 gültig)
$A_1 = 129 + i$
$A_{0\cdot3} = 1253$ „
$A_{0\cdot1} = 2335$ „
$A_{0\cdot1} = 2511 + i'$
$A_{0\cdot05} = 3192$ „
$A_{0\cdot01} = 4844$ „

Tabelle 12.

Kaliumnitrat.

c	t	t_1
0·0100	0·036	—
0·0200	0·0703	—
0·0501	0·1705	0·1698
0·1004	0·3314	0·3320
0·2017	0·6388	0·6390
0·2525	0·771	0·778
0·510	1·470	1·468
0·777	2·107	2·092
1·043	2·656	2·656

$t = 3{\cdot}50\,c - (0{\cdot}93 - \log c)\,c^2$
$A_1 = 673 + i$
$A_{0\cdot3} = 1530$ „
$A_{0\cdot1} = 2489$ „
$A_{0\cdot05} = 3146$ „
$A_{0\cdot02} = 4048$ „

Tabelle 13.

Kaliumchlorid.

c	t	t_1
0·01023	0·03674	0·03679
0·0291	0·1031	0·1027
0·05845	0·2026	0·2046
0·1120	0·384	0·386
0·3139	1·070	1·060
0·476	1·605	1·595
1·000	3·286	3·300

$t = (3{\cdot}30 - 0{\cdot}667 \, . \ln c)\,c$
$A_1 = 0 + i$
$A_{0\cdot3} = 1163$ „
$A_{0\cdot1} = 2235$ „
$A_{0\cdot05} = 2928$ „
$A_{0\cdot02} = 3859$ „
$A_{0\cdot01} = 4574$ „

Um die in diesen Tabellen angeführten Verdünnungsarbeiten vergleichen zu können, können wir die bei verschiedenen Konzentrationen auftretenden Differenzen bei Salzpaaren mit gemeinsamem Anion zusammenstellen. Die Konstanten (i und i') sind dabei der Einfachheit halber so zu wählen, dass die Differenzen z. B. bei der grössten Konzentration gleich Null werden. Die so erhaltenen Zahlen, die die Werte der Natriumsalze minus die Werte der Kaliumsalze angeben, befinden sich in Tabelle 14. Über jeder Kolonne ist das Anion der Salze angeführt.

Tabelle 14.

c	F	Cl	Br	ClO_3	NO_3	SO_4
1·0	—	0	0	—	0	—
0·3	0	—	99	—	209	0
0·1	— 7	34	175	0	317	27
0·05	+ 21	—	189	—	367	16
0·02	—	—	—	47	413	—
0·01	+ 244	57	294	—	—	— 7

Es erhellt hieraus, dass die Verdünnungsarbeit bei den Natriumsalzen gewöhnlich grösser ist als bei den Kaliumsalzen, und dass der Unterschied mit wachsender Konzentration anwächst. Die Differenzen sind aber klein und übersteigen in vielen Fällen kaum den Versuchsfehler. Die Parallelität der verschiedenen Reihen zeigt, dass, wenn eine Unsicherheit von einigen hundert Kalorien zulässig ist — und eine grössere Genauigkeit bei diesen Berechnungen zu fordern, würde aus andern Gründen zwecklos sein —, die Bestimmung der Umwandlungsaffinitäten der Alkalisalzpaare aus den Lösungsaffinitätswerten bei normaler Lösung im allgemeinen ohne Bedenken ausgeführt werden kann.

3. Löslichkeit der Alkalisalze bei 100°.

Die bei den Löslichkeitsbestimmungen angewandte Methode setzt voraus, dass die Löslichkeit mit Annäherung bekannt ist. Es werden dann zwei Proben aus abgewogenen Mengen von Salz und Wasser — Salz in geringem Überschusse — hergestellt und bis zur Sättigung bei konstanter Temperatur geschüttelt. Es bleiben dann in den beiden Proben kleine ungelöste Reste zurück, die wir mit r_1 und r_2 bezeichnen wollen. Wenn die entsprechenden Mengen von Salz und Wasser s_1 und w_1, bzw. s_2 und w_2 sind, und wenn l die Löslichkeit bedeutet, haben wir:

$$s_1 - w_1 s = r_1,$$

$$s_2 - w_2 s = r_2,$$

oder:

$$s_1 w_2 - s_2 w_1 = r_1 w_2 - r_2 w_1.$$

Sind die Wassermengen fast gleich, und die ungelösten Reste sehr klein, so wird die letzte Gleichung in die folgende verwandelt:

$$r_1 - r_2 = s_1 \frac{w_2}{w_1} - s_2,$$

woraus $r_1 - r_2$ bestimmt ist. Wenn gleichzeitig $\frac{r_1}{r_2}$ bekannt ist, sind auch r_1 und r_2 bestimmt, und es ergibt sich die Löslichkeit z. B. aus der ersten Gleichung:

$$s = \frac{s_1 - r_1}{w_1}.$$

Wenn r_1 und r_2 sehr klein sind gegen s_1 und s_2, brauchen die Werte nur mit geringer Genauigkeit bekannt zu sein, um sehr gute Löslichkeitsbestimmungen zu ermöglichen. Das Verhältnis $\frac{r_1}{r_2}$ lässt sich dann durch unmittelbare Schätzung der zurückgebliebenen Reste ermitteln. Bei der unten näher beschriebenen Methode war es möglich, die Vergleichung der Reste mit der Genauigkeit von 10% auszuführen, und bei einem im voraus mit der Genauigkeit von 1% bekannten Wert, liess sich die Genauigkeit somit leicht auf 1% steigern.

Bei der Ausführung der Versuche wurde ein mit weissem Paraffinöl gefüllter Thermostat angewandt, in welchem die Temperatur mittels elektrischer Heizung und Regulierung auf 0·01° bei 100° gehalten wurde. Starkwandige Probierröhren mit einem Gehalt von etwa 25 ccm und mit einer angeschmolzenen Glasröhre dienten als Löslichkeitsgefässe. Wenn Wasser und Salz eingefüllt waren, wurde die Glasröhre abgeschmolzen, die Gefässe in dem Thermostaten angebracht und die Rotation begonnen.

Ein Beispiel wird die Art der Berechnung erläutern. Mit Kaliumbromid wurden folgende Proben hergestellt:

$$w_1 = 14{\cdot}677, \quad s_1 = 15{\cdot}533,$$
$$w_2 = 14{\cdot}731, \quad s_2 = 15{\cdot}562.$$

Mittels der Formel berechnet sich hieraus:

$$r_1 - r_2 = s_1 \frac{w_2}{w_1} - s_2 = 0{\cdot}028.$$

Die Schätzung der zurückgebliebenen Reste ergab:

$$\frac{r_2}{r_1} = 0{\cdot}6,$$

woraus: $$r_1 = 0{\cdot}07, \quad r_2 = 0{\cdot}04.$$

Für die Löslichkeit s finden wir dann:

$$s = \frac{15{\cdot}46}{14{\cdot}68} = 1{\cdot}053 \frac{g\,KBr}{g\,H_2O}.$$

In derselben Weise sind die übrigen Zahlen gefunden worden, worüber die nachstehende Tabelle Auskunft gibt. Wie leicht ersichtlich, lässt sich die Genauigkeit bei der Methode sehr weit treiben und wird im allgemeinen nur durch ungenügende Reinheit der Salze oder nicht zu-

reichende Konstanz der Temperatur begrenzt. Die von mir benutzten Salze waren Kahlbaums reinste Präparate. Nur bei den Fluoriden versagte die Methode, da das Glas angegriffen wurde.

Tabelle 15.

Salz	w_1 und w_2	s_1 und s_2	$\frac{r_1}{r_2}$	$r_1 - r_2$	r_1 und r_2	s
KBr	14·677	15·533	0·6	0·028	0·070	1·053
	14·731	15·562			0·042	
$NaCl$	18·332	7·251	1·7	— 0·024	0·060	0·3922
	18·163	7·207			0·036	
K_2SO_4	17·905	4·381	0·5	0·034	0·068	0·241
	18·149	4·407			0·034	
$NaBr$	13·447	16·402	„	„	0·006	1·219
KNO_3	9·965	24·886	0·25	0·385	0·513	2·447
	9·982	24·551			0·128	
KNO_3	10·001	24·488	3·0	— 0·013	0·007	2·448
	10·146	24·856			0·020	
KCl	14·997	8·412	8	— 0·051	0·007	0·5605
	15·068	8·467			0·058	
$KClO_3$	17·810	10·343	0·6	0·0276	0·064	0·577
	17·818	10·320			0·041	
KJ	10·031	20·873	0·2	0·033	0·041	2·077
	10·055	20·890			0·012	
$NaClO_3$	9·995	20·599	0·3	0·085	0·121	2·049
	10·020	20·565			0·0363	
Na_2SO_4	18·343	7·783	0·7	0·0135	0·045	0·4219
	18·346	7·772			0·032	
$NaNO_3$	10·297	18·156	gross	0·036	0·000	1·763
	10·294	18·187			0·036	
NaJ	10·050	30·506	0·1	0·008	0·009	3·034
	10·010	30·372			0·001	

Die gefundenen Löslichkeiten, als g Salz in 100 g Wasser, sind in Tabelle 16 mit frühern Messungen zusammengestellt. Die Zahlen stimmen besonders mit den Ergebnissen Berkeleys gut überein (vgl. S. 632).

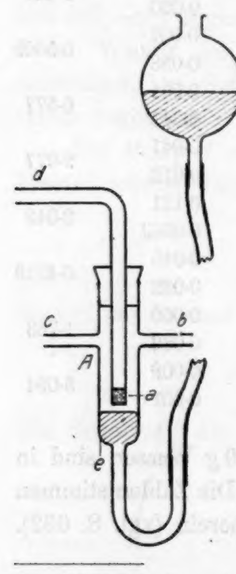
4. Dampfdruck der gesättigten Alkalisalzlösungen bei 100°.

Es wurde zur Messung des Dampfdrucks eine Siedepunktsmethode benutzt. In einem ca. ½ Liter Wasser fassenden Kolben wurde die gesättigte Lösung zum Sieden gebracht und der Druck so reguliert, dass zwei oder drei konstante Siedetemperaturen sehr nahe bei 100° erhalten wurden. Der Druck, der 100° entspricht, konnte dann interpoliert werden. Der Kolben enthielt innen einen geringen Überschuss

Tabelle 16.

Löslichkeit der Alkalisalze bei 100° nach verschiedenen Autoren.

	Tilden und *Shenstone*[1])	*Berkeley*[2])	*Gérardin*[3])	*Pawlewski*[4])	*Nordenskjöld*[5])	*Gay-Lussac*[6])	*Kremers*[7])	*de Coppet*[8])	Eigene Versuche
NaCl	—	39·12	—	—	39·23	39·6	—	39·9	39·22
NaJ	—	—	—	—	—	—	312·5	302·0	303·4
NaBr	—	—	—	—	—	—	114·9	120·5	121·9
$NaClO_3$	—	—	—	—	—	—	204·0	—	204·9
$NaNO_3$	—	175·5	—	—	180	—	—	—	176·3
KCl	—	56·03	—	—	58·27	58·27	—	55·7	56·05
KJ	—	—	209·0	—	—	—	196·1	204·85	207·7
KBr	—	—	—	—	—	—	102·0	102·0	105·3
$KClO_3$	56·5	—	—	55·54	55·9	57·5	—	—	57·7
KNO_3	265·0	234·4	247·0	—	248	245	—	—	244·8
Na_2SO_4	42·41	42·24	—	—	—	42·7	—	—	42·19
K_2SO_4	24·2	24·1	—	—	24·1	26·04	—	—	24·1



an Salz samt Platintetraedern als Siedeerleichterer. Das Thermometer, dessen Quecksilbergefäss in die Flüssigkeit tauchte, war sorgfältig korrigiert, im besondern wurde der Vakuumfehler[9]) berücksichtigt. Zur Erhaltung konstanten Drucks wurde der in beistehender Figur wiedergegebene Druckregulator angewandt: *A* ist ein 20 mm weites, unten mit der engen Glasröhre *e* verschmolzenes und mit den Seitenröhren *b* und *c* versehenes Glasrohr. Das Rohr *d* endet mit einem porösen Gipspfröpfchen *a*. Durch einen Gummischlauch ist *e* mit dem Quecksilberreservoir *Ee* verbunden. *b* ist mittels eines Gummischlauches beinahe luftdicht verschlossen. *c* führt zu einem Windkessel, der mit dem Siedekolben verbunden ist. Wenn nun durch *d* evakuiert wird, strömt die Luft durch *a*, und das Quecksilber steigt. Wenn aber

[1]) Trans. Roy. Soc. 1884, **33**.
[2]) Trans. Roy. Soc. **203**, **A.** 206 (1904).
[3]) Ann. Chim. Phys. [4] **5, 148** (1865).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1041 (1899).
[5]) Pogg. Ann. **136**, 313 (1869).
[6]) Ann. Chim. Phys. [2] **11**, 314 (1819).
[7]) Pogg. Ann. **97**, 8 (1856).
[8]) Ann. Chim. Phys. [5] **30**, 426 (1883).
[9]) **Smith und Menzies**, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 498 (1910).

die Oberfläche des Quecksilbers das Gipspfröpfchen berührt, kann keine Luft mehr durchgehen, und eine Verminderung des Luftdrucks ist somit ausgeschlossen. Nach einiger Zeit wird der Druck durch Einströmung von Luft durch *b* ein wenig steigen, dadurch wird aber die Öffnung bei *a* wieder frei, und eine weitere Steigung wird unmöglich. Es muss somit in *A* und den damit verbundenen Räumen ein annähernd konstanter Druck sich einstellen, welcher der mittlern Höhendifferenz der Quecksilberfläche entspricht. Dieser Regulator fungierte sehr gut, und es wäre möglich, dadurch die Druckschwankungen innerhalb 1 mm *Hg* zu halten.

Folgende Zahlen wurden gefunden:

Tabelle 17.

Dampfdruck gesättigter Alkalisalzlösungen bei 100°.

$NaCl$	561·5 mm	KCl	567·8 mm
$NaBr$	382·9 „	KBr	526·3 „
NaJ	174·4 „	KJ	427·0 „
NaF	734·0 „	KF	174·3 „
$NaClO_3$	410·0 „	$KClO_3$	668·3 „
$NaNO_3$	418·9 „	KNO_3	496·0 „
Na_2SO_4	684·7 „	K_2SO_4	723·9 „

Die Bestimmungen der Fluoridlösungen sind in einem Kupferkolben ausgeführt worden. Die Löslichkeit, die hier nicht nach derselben Methode wie bei den übrigen Salzen bestimmt werden konnte, wurde ermittelt durch Eintrocknen und Wägung einer abgewogenen Menge der gesättigten Säuren. Es wurde gefunden für:

$$NaF\ 4{\cdot}29, \quad KF\ 150{\cdot}0$$

g Salz in 100 g Wasser. Diese Zahlen und auch die Dampfdruckmessungen haben nicht dieselbe Genauigkeit wie die Zahlen für die übrigen Salze.

Da genügende Bestimmungen des Dampfdrucks ungesättigter Kaliumfluoride nicht vorliegen, wurden auch einige Lösungen dieser Art untersucht. In Tabelle 18, die die einschlägigen Zahlen enthält, steht in erster Kolonne die Konzentration zu derselben Zählung wie bei den gesättigten Lösungen.

Tabelle 18.

Dampfdruck ungesättigter Kaliumfluoridlösungen.

101·0	297·2 mm
72·4	397·1 „
53·6	498·6 „

Tabelle 17 zeigt die ausserordentliche Verschiedenheit der Dampf-

drucke der gesättigten Lösungen. Die kleinsten Werte besitzen Kaliumfluorid (174·3) und Natriumjodid (174·4), die grössten Natriumfluorid (734·0) und Kaliumsulfat (723·9).

5. Die Lösungsaffinität.

Da nun die nötigen Daten vorliegen, können wir zur Berechnung der Lösungsaffinität oder Lösungsarbeit übergehen nach der Methode, die schon in der Einleitung auseinandergesetzt worden ist. Wir berechnen dann zuerst mittels der Löslichkeiten und der Dampfdruckkurve bei 100° die A_2-Kurve, d. h. die Abhängigkeit der differentialen Lösungsarbeit des Wassers von der Konzentration. Wir können bei dieser Berechnung ohne merkliche Fehler die Gasgesetze annehmen. Wenn wir die Abhängigkeit der Dampfdrucke von der Konzentration in mathematisch bequemer Form entwickelt haben, gestalten sich die Rechnungen am einfachsten in folgender Weise:

Wir setzen in der Gleichung:

$$A_1 = -\int \frac{1-x}{x} dA_2$$

den Wert: $$A_2 = RT \ln \frac{P_2}{p_2}$$

oder: $$dA_2 = -RTd \ln p_2$$

ein. Ferner setzen wir $\frac{x}{1-x} = \frac{n}{55\cdot5}$, wo n die Zahl Grammoleküle Salz in 1 Kilo Wasser bedeutet. Dann finden wir:

$$A_1 = 55\cdot5 \,.\, RT \,.\int \frac{d \ln p_2}{n}.$$

Aus der Dampfdruckkurve des Natriumchlorids berechnen wir z. B. den Ausdruck:

$$\log p_2 = 2\cdot88137 - 0\cdot0151\, n - 1\cdot42 \,.\, 10^{-4} n^3 + 2\cdot10^{-8} \,.\, n^7,$$

der von $n = 0\cdot5$ bis $n = 6\cdot704$ (gesätt. Lösung) gültig ist, wie es aus folgender Tabelle hervorgeht.

Tabelle 19.

n	0·5	1	2	3	4	5	6	6·704
p_2	747·7	734·8	707·9	679·5	649·0	617·0	583·5	561·5
$\log p_2$	2·87373	2·86617	2·84995	2·83219	2·81224	2·79029	2·76604	2·74935
$\log p_2$ (ber.)	2·87382	2·86613	2·85003	2·83229	2·81220	2·79118	2·76570	2·74953

Für die ungesättigten Lösungen sind hier die Tammannschen Dampfdruckwerte benutzt. Aus dem Ausdruck für $\log p_2$ berechnen wir nun:

$$A_1 = -\frac{1{\cdot}985\,.\,373\,.\,55{\cdot}5}{0{\cdot}43429}\int\left(\frac{0{\cdot}0151}{n} + 0{\cdot}426\,.\,10^{-3}\,n - 14\,.\,10^{-8}\,.\,n^5\right)dn$$

oder:

$$A_1 = -\frac{1{\cdot}985\,.\,373\,.\,55{\cdot}5}{0{\cdot}43429}\cdot\left(0{\cdot}0151\ln n + 2{\cdot}13\,.\,10^{-4} n^2 - 2{\cdot}3\,.\,10^{-8}\,.\,n^6\right) + J.$$

Setzen wir in diesem Ausdruck $n = 1$ und $n = 6{\cdot}701$, so ergibt sich als Differenz:

$$A = A_1 - A_{6,701} = 3426 \text{ kal.},$$

und diese Grösse ist somit gleich der Lösungsarbeit des Natriumchlorids bei molarer Konzentration und $t = 100^0$.

In gleicher Weise sind die Berechnungen für die übrigen Salze ausgeführt. Es war nur nicht immer möglich, die Dampfdruckkurven mittels eines einzigen Ausdrucks darzustellen, und sie mussten dann in zwei Stücke geteilt werden, von denen jedes für sich berechnet wurde. Ein prinzipieller Unterschied ist aber natürlich hierin nicht enthalten. In allen Fällen wurden solche Ausdrücke aufgestellt, dass der Anschluss an den Tammannschen und die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Dampfdruckmessungen praktisch vollständig war. Unten sind diese Ausdrücke und die daraus mittels der Löslichkeitsdaten berechneten Lösungsaffinitäten A, alle auf molare Lösungen (d. h. Mol Salz in 1 Kilo Wasser) bezogen, angegeben. Die neben den Dampfdruckausdrücken angeführten Zahlen geben die Konzentrationsgrenzen an, innerhalb welcher die Ausdrücke angewandt worden sind.

Tabelle 20.

Kaliumsulfat $A = 449$.

$\log p_2 = 2{\cdot}88054 - 0{\cdot}01526\,n + 10^{-5}\,.\,n^{10}$ (von 1·382 bis 1)

Natriumsulfat $A = 1570$.

$\log p_2 = 2{\cdot}88077 - 0{\cdot}01444\,n - 1{\cdot}3\,.\,10^{-7}\,n^9$ (von 2·968 bis 1)

Kaliumchlorid $A = 3205$.

$\log p_2 = 2{\cdot}88105 - 0{\cdot}0144\,n - 6\,.\,10^{-5}\,n^3 + 4\,.\,10^{-8}\,n^6$ (von 7·513 bis 1)

Natriumchlorid $A = 3426$.

$\log p_2 = 2{\cdot}88137 - 0{\cdot}0151\,n - 1{\cdot}42\,.\,10^{-4}\,n^3 + 2\,.\,10^{-8}\,n^7$ (von 6·704 bis 1)

Kaliumchlorat $A = 1730$.

$\log p_2 = 2{\cdot}88160 - 0{\cdot}01367\,n + 0{\cdot}00035\,n^2$ (von 4·706 bis 1)

Natriumchlorat $A = 4224$.

$\log p_2 = 2{\cdot}88227 - 0{\cdot}0146\,n - 2{\cdot}1\,.\,10^{-4}\,n^2$ (von 8·0 bis 1)

$\log p_2 = 2{\cdot}83617 - 0{\cdot}01065\,n - 1{\cdot}9\,.\,10^{-11}\,n^7$ (von 19·24 bis 8·0)

Natriumnitrat $A = 3778$.

$\log p_2 = 2{\cdot}88172 - 0{\cdot}01396\,n$ (von 7·0 bis 1)

$\log p_2 = 2{\cdot}86580 - 0{\cdot}01175\,n$ (von 20·74 bis 7·0)

Kaliumnitrat $A = 2720$.

$\log p_2 = 2{\cdot}88119 - 0{\cdot}013\, n + 5\,.\,10^{-4}\, n^2 - 4{\cdot}5\,.\,10^{-9}\, n^9$ (von 4·0 bis 1)

$\log p_2 = 2{\cdot}87171 - 0{\cdot}00895\, n + 4{\cdot}5\,.\,10^{-7}\, n^4 - 9\,.\,10^{-20}\, n^{15}$ (von 12·13 bis 4·0)

$\log p_2 = 2{\cdot}84740 - 0{\cdot}00628\, n$ (von 24·19 bis 12·13)

Kaliumbromid $A = 4062$.

$\log p_2 = 2{\cdot}88115 - 0{\cdot}01432\, n - 1{\cdot}25\,.\,10^{-4}\, n^3$ (von 5·0 bis 1)

$\log p_2 = 2{\cdot}89015 - 0{\cdot}01853\, n - 5\,.\,10^{-7}\, n^4 - 1{\cdot}66\,.\,10^{-16}\, n^{14}$ (von 8·804 bis 5·0)

Natriumbromid $A = 5966$.

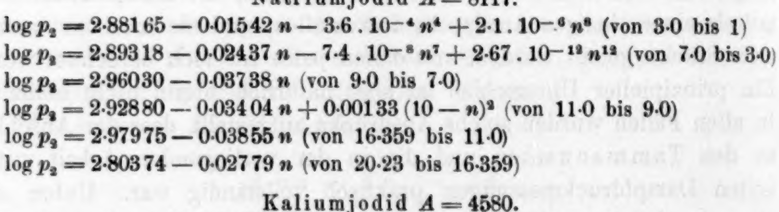
$\log p_2 = 2{\cdot}88145 - 0{\cdot}01558\, n - 2\,.\,10^{-4}\, n^4 - 4\,.\,10^{-7}\, n^8$ (von 3·0 bis 1)

$\log p_2 = 2{\cdot}89665 - 0{\cdot}02327\, n - 10^{-17}\, n^6$ (von 5·0 bis 3·0)

$\log p_2 = 2{\cdot}92046 - 0{\cdot}02839\, n$ (von 7·0 bis 5·0)

$\log p_2 = 2{\cdot}93059 - 0{\cdot}02984\, n + 1{\cdot}45\,.\,10^{-11}\, n^8$ (von 11·835 bis 7·0)

Natriumjodid $A = 8117$.



$\log p_2 = 2{\cdot}88165 - 0{\cdot}01542\, n - 3{\cdot}6\,.\,10^{-4}\, n^4 + 2{\cdot}1\,.\,10^{-6}\, n^8$ (von 3·0 bis 1)

$\log p_2 = 2{\cdot}89318 - 0{\cdot}02437\, n - 7{\cdot}4\,.\,10^{-8}\, n^7 + 2{\cdot}67\,.\,10^{-12}\, n^{12}$ (von 7·0 bis 3·0)

$\log p_2 = 2{\cdot}96030 - 0{\cdot}03738\, n$ (von 9·0 bis 7·0)

$\log p_2 = 2{\cdot}92880 - 0{\cdot}03404\, n + 0{\cdot}00133\,(10 - n)^2$ (von 11·0 bis 9·0)

$\log p_2 = 2{\cdot}97975 - 0{\cdot}03855\, n$ (von 16·359 bis 11·0)

$\log p_2 = 2{\cdot}80374 - 0{\cdot}02779\, n$ (von 20·23 bis 16·359)

Kaliumjodid $A = 4580$.

$\log p_2 = 2{\cdot}88111 - 0{\cdot}0148\, n - 2{\cdot}2\,.\,10^{-4}\, n^3 + 3{\cdot}5\,.\,10^{-9}\, n^{10}$ (von 4·0 bis 1)

$\log p_2 = 2{\cdot}89496 - 0{\cdot}02083\, n$ (von 8·0 bis 4·0)

$\log p_2 = 2{\cdot}90890 - 0{\cdot}02273\, n + 2{\cdot}5\;\,10^{-7}\, n^4$ (von 12·51 bis 8)

Kaliumfluorid $A = 6680$.

$\log p_2 = 2{\cdot}88190 - 0{\cdot}0136\, n - 2\,.\,10^{-4}\, n^3 + 3\,.\,10^{-9}\, n^9$ (von 5·0 bis 1)

$\log p_2 = 2{\cdot}91298 - 0{\cdot}02363\, n - 6\,.\,10^{-8}\, n^5$ (von 12·0 bis 5·0)

$\log p_2 = 2{\cdot}93800 - 0{\cdot}027\, n$ (von 25·78 bis 12·0)

Bei Natriumfluorid besteht ein Unterschied zwischen den Angaben Tammanns und meinen Resultaten. Wie schon erwähnt, habe ich für die gesättigte Lösung den Dampfdruck 734 mm und die Konzentration 4·29 g Salz in 100 g Wasser gefunden. Die letztere Zahl entspricht der Molarität $n = 1{\cdot}02$. Nun gibt Tammann an, dass er für $n = 1{\cdot}085$ den Dampfdruck 734·9 bestimmt habe, also nicht nur eine grössere Löslichkeit, sondern auch eine geringere Dampfdruckverminderung. Die Rechnung ist mit den beiden Angaben durchgeführt, wodurch die Werte $A = 31$ im $A = 103$ erhalten würden, je nach Benutzung der Tammannschen oder meiner Zahlen. Als Mittel setzen wir $A = 70$.

Natriumfluorid $A = 70$.

$\log p_2 = 2{\cdot}88254 - 0{\cdot}01651\, n$ (von 1·02 bis 1)

$\log p_2 = 2{\cdot}88065 - 0{\cdot}0133\, n$ (von 1·08 bis 1)

Die Ergebnisse sämtlicher Rechnungen sind in folgender Übersichtstabelle zusammengestellt.

Tabelle 21.

Lösungsarbeit der Alkalisalze bei molarer Lösung und $t = 100^\circ$.

Salz		Salz	
NaF	70	KF	6680
$NaCl$	3430	KCl	3210
$NaBr$	5970	KBr	4060
NaJ	8120	KJ	4580
$NaNO_3$	3780	KNO_3	2720
$NaClO_3$	4220	$KClO_3$	1730
Na_2SO_4	1570	K_2SO_4	450

Andere Bestimmungen, wodurch diese Zahlen kontrolliert werden können, liegen nur für das Kaliumchlorid vor. Für dieses Salz habe ich früher die Lösungsaffinität zwischen 0 und 90° und bei der Konzentration $n = 0.278$ elektrometrisch bestimmt[1]). Als Mittel der thermodynamisch berechneten und experimentellen Werte erhalten wir durch eine kleine Extrapolation bei 100°: $A = 4750$, einen Wert, der auf molare Konzentration umgerechnet (mittels der Zahlen in Tab. 13 und der Annahme, dass die Verdünnungsaffinität proportional der Temperatur anwachse) $A = 3150$ kal. ergibt, mit dem in Tab. 21 angeführten Wert in bester Übereinstimmung.

6. Die Umwandlungsaffinität.

Nach den in der Einleitung angegebenen Prinzipien, und indem wir die in Kap. 2 erhaltenen Resultate berücksichtigen, berechnen wir nun leicht die Affinität der doppelten Umwandlung der Alkalisalze aus den Lösungsaffinitäten:

Tabelle 22.

Umwandlungsaffinität von Alkalisalzpaaren bei 100°.

Umwandlung	Affinität
$NaF + KCl \rightarrow NaCl + KF$	$A = -6830$ kal.
$NaF + KBr \rightarrow NaBr + KF$	$A = -8520$ „
$NaF + KJ \rightarrow NaJ + KF$	$A = -10150$ „
$NaCl + KBr \rightarrow NaBr + KCl$	$A = -1690$ „
$NaCl + KJ \rightarrow NaJ + KCl$	$A = -3320$ „
$NaBr + KJ \rightarrow NaJ + KBr$	$A = -1630$ „
$NaCl + KNO_3 \rightarrow NaNO_3 + KCl$	$A = -840$ „
$NaCl + KClO_3 \rightarrow NaClO_3 + KCl$	$A = -2270$ „
$NaCl + {}^1/_2 K_2SO_4 \rightarrow {}^1/_2 Na_2SO_4 + KCl$	$A = -340$ „
$NaNO_3 + KClO_3 \rightarrow NaClO_3 + KNO_3$	$A = -1430$ „

Die Affinitäten der Umwandlungen zwischen Chloriden, Nitraten, Chloraten und Sulfaten können mit frühern elektrometrischen Messungen verglichen werden[2]). In Tabelle 23 sind die nötigen Daten angeführt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 680 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 206 (1912).

A_{20} bedeutet die elektrometrisch bestimmten Affinitäten bei 20°, $\frac{dA}{dT}$ die Temperaturkoeffizienten, ebenfalls elektrometrisch bestimmt. Daraus wird die Affinität bei 100° berechnet: A_{100} elektr. A_{100} tensim. sind die in Tab. 22 enthaltenen A-Werte.

Tabelle 23.

Vergleich elektrisch und tensimetrisch bestimmter Affinitäten.

Reaktion	A_{20}	$\frac{dA}{dT}$	A_{100} (elektr.)	A_{100} (tensim.)
$KCl + NaNO_3 \rightarrow KNO_3 + NaCl$	720	1·3	820	840
$KCl + NaClO_3 \rightarrow KClO_3 + NaCl$	2075	1·9	2230	2270
$KCl + {}^1/_2 Na_2SO_4 \rightarrow {}^1/_2 K_2SO_4 + NaCl$	910	2·55	1110	340
$KNO_3 + NaClO_3 \rightarrow KClO_3 + NaNO_3$	1355	0·6	1400	1430

Die Übereinstimmung dieser nach ganz verschiedenen Methoden ausgeführten Messungen ist für die Umwandlung zwischen Chloriden, Nitraten und Chloraten ausgezeichnet. Für die Chlorid-Sulfatumwandlung ist aber ein bedeutender Unterschied vorhanden. Es ist kaum möglich, die Differenz von 700 kal. einfach auf Messungsfehler zurückzuführen, sondern es muss irgendwo eine Komplikation bestehen, deren Charakter jedoch vorläufig unbekannt ist. Die Sache verdient eine nähere Untersuchung.

Die Umwandlungen der Halogenide können besonderes Interesse beanspruchen. Aus den 8 Salzen sind 6 stabile und 6 instabile Salzpaare zu bilden. In Tabelle 22 sind alle linksstehenden Systeme stabil, alle rechtsstehenden instabil. Die Stabilität ist durch die Zahlenwerte der Affinität gemessen. Wenn wir die stabilen Systeme nach diesen Zahlenwerten aufschreiben, erhalten wir folgende Reihe:

Tabelle 24.

$NaF + KJ$	(10150)
$NaF + KBr$	(8520)
$NaF + KCl$	(6830)
$NaCl + KJ$	(3320)
$NaCl + KBr$	(1690)
$NaBr + KJ$	(1630)

Wir ersehen hieraus, dass in den stabilen Systemen die Elemente immer so kombiniert sind, dass die beiden leichtern Atome unter sich und die beiden schwerern Atome unter sich verbunden sind. Natriumfluorid und Kaliumjodid müssen somit immer dem stabilen System, Natriumjodid und Natriumfluorid dem instabilen System angehören. Je verschiedener die Halogene sind, um so grösser wird auch die Umwandlungsaffinität sein.

Das hier ausgesprochene Gesetz, nach dem der Verlauf der chemischen Reaktionen, wenn zwei Halogene um zwei Alkalimetalle konkurrieren, bestimmt werden kann, hat, wie es in einer nachfolgenden Arbeit gezeigt werden soll, allgemeinen Charakter. Wir wollen uns hier darauf beschränken, es als eine bequeme Orientierungsregel zu präzisieren.

7. Die Wärmetönung.

Es ist nicht ohne Interesse, die bei den Lösungsvorgängen und doppelten Umwandlungen auftretenden Wärmetönungen mit den entsprechenden Affinitäten zu vergleichen. Bei den Lösungsvorgängen hängen ja die Affinitätswerte von der Konzentration in hohem Masse ab, und die absoluten Werte haben somit keine besondere Bedeutung. Die Änderungen von einem Salz zu einem andern sind aber von der Konzentration besonders abhängig.

In nachstehender Tabelle sind zusammengestellt die Lösungsaffinitäten der Halogenide bei molaren Konzentrationen und die Lösungswärmen, die für die Fluoride von Güntz[1]), für die andern Salze von Thomsen[2]) bestimmt worden sind.

Tabelle 25.

Lösungswärme (U) und Lösungsaffinitäten (A) bei molarer Konzentration.

Salz	A	U	Salz	A	U
NaF	70	— 600	*KF*	6680	+ 3600
NaCl	3430	— 1180	*KCl*	3210	— 4440
NaBr	5970	— 190	*KBr*	4060	— 5080
NaJ	8120	+ 1220	*KJ*	4580	— 5110

Die Fluoride nehmen, wie diese Zahlen erweisen, eine besondere Stellung ein. Bei *KF* sind beide Werte unverhältnismässig gross, was zweifelsohne auf starke Hydratisierung zurückzuführen ist. Bei *NaF* wäre auch ein kleiner U-Wert zu erwarten. Die starke Steigung von *NaCl* bis *NaJ* muss ebenfalls mit Hydratbildung zusammenhängen, denn bei den wasserfreien Kaliumsalzen steigen die A-Werte von Chlorid zu Jodid viel weniger, und die U-Werte nehmen sogar ab.

Die unregelmässigen Verhältnisse sind somit wahrscheinlich auf die verschiedene Einwirkung des Lösungsmittels zurückzuführen und müssen verschwinden, wenn wir zu den kristallinischen Umwandlungen übergehen, d. h. der Einfluss des Wassers muss bei richtiger Kombination aus den Zahlen eliminiert werden.

Die Umwandlungswärmen berechnen sich aus den Lösungswärmen

[1]) Compt. rend. **97**, 1558 (1883).

[2]) Thermochemische Untersuchungen, III, 184.

wie in der frühern Arbeit gesagt. Tabelle 26 enthält die Daten für die Bildungswärme (U) der stabilen Systeme aus den unstabilen und zugleich die entsprechenden Affinitäten (A).

Tabelle 26.
Umwandlungswärme und Umwandlungsaffinität.

System	A	U
$NaF + KJ$	10150	10530
$NaF + KBr$	8520	9090
$NaF + KCl$	6830	7460
$NaCl + KJ$	3320	3070
$NaCl + KBr$	1690	1630
$NaBr + KJ$	1630	1440

Die Werte laufen hier ganz parallel. Der Umstand, dass A auf 100°, U auf 20° bezogen ist, spielt hier nur eine geringe Rolle. Auch bei gleicher Temperatur müssen die A- und U-Werte ziemlich nahe gleich sein. Da ferner die Zahlenwerte recht gross sind, können wir schliessen, dass die bei gewöhnlicher Temperatur obwaltenden Stabilitätsverhältnisse in keinem Fall durch Temperaturänderung innerhalb eines sehr grossen Temperaturintervalls geändert werden können. Es können m. a. W. keine Umwandlungspunkte für diese Umsetzungen realisiert werden.

Zusammenfassung.

1. Eine neue Methode zur Messung von Umwandlungsaffinitäten wurde aufgestellt und auf doppelte Umsetzungen zwischen Alkalisalzen angewendet.

2. Die Verdünnungsarbeiten der untersuchten Alkalisalzpaare sind für reziproke Systeme beinahe gleich, wenn von molaren oder verdünntern Lösungen ausgegangen wird.

3. Die Löslichkeit und Lösungsarbeit einer Reihe von Alkalisalzen bei 100° wurde bestimmt.

4. Die Affinität der Umsetzung zwischen Chloriden, Nitraten und Chloraten von Kalium und Natrium wurde nach der neuen Methode in vollkommener Übereinstimmung mit frühern elektromotorischen Messungen gefunden.

5. Bei Umsetzungen zwischen den Halogenverbindungen von Kalium und Natrium würden sich immer die beiden leichtern Atome um die beiden schwerern Atome unter sich vereinigen.

Bei der Ausführung der Versuche, sowie der recht weitläufigen Rechnungen hat mich Frl. cand. polyt. Agnes Petersen aufs beste unterstützt, wofür ich ihr auch an dieser Stelle danken möchte.

Januar 1918.

Über gefärbte Bunsenflammen.

Von

E. Beckmann und H. Lindner.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 12. 12.)

Lange Zeit wurden genaue photometrische Messungen an der gefärbten Bunsenflamme dadurch erschwert, dass keine Methode zur Verfügung stand, die gestattete, eine konstante und sicher reproduzierbare Färbung zu erzielen.

In der Anwendung eines „Zentrifugalzerstäubers" haben vor einigen Jahren E. Beckmann und P. Waentig[1]) ein Mittel gefunden, eine gleichmässige Zerstäubung durchzuführen, die ein beliebiges Unterbrechen des Versuchs ohne Änderung des Messungsresultats gestattete[2]).

Das Verfahren besteht im Prinzip darin, dass auf eine rotierende Scheibe, die sich in einem exsikkatorähnlichen Gefäss befindet, eine Metallsalzlösung tropft, und der durch dieses Gefäss geleitete Leuchtgasstrom den Lösungsstaub in den Bunsenbrenner einführt.

Der Apparatur hafteten aber noch Mängel an, die eine weitere Prüfung und Ausbildung des Verfahrens notwendig machten.

Es erschien ratsam, auch bei Verwendung des Zentrifugalzerstäubers statt des Leuchtgases die dem Brenner zugeführte Luft als Salzstaubträger zu benutzen, wie es von E. Beckmann schon mehrfach geschehen ist[3]). Da man ferner bei tropfenweiser Zufuhr der Lösung zu ständiger Kontrolle der Tropfenzahl gezwungen ist, sollte versucht wer-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 396 (1910). (Eingegangen am 8. 6. 1909.)

[2]) Inzwischen haben W. Hempel u. R. von Klemperer [Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 1756 (1910). (Eingegangen am 4. 7. 1910).] ein Verfahren empfohlen, wobei eine Knallgasflamme durch elektrolytisch erzeugten Salzstaub gefärbt wird. Die Bläschenbildung von Elektroden aus habe ich bereits früher in Gemeinschaft mit P. Waentig angewandt, ohne jedoch zu befriedigenden Messresultaten zu gelangen [Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 392 (1909)]. Mit der Vorrichtung von Hempel und v. Klemperer habe ich aber bisher keine Versuche angestellt.

E. Beckmann.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 642 (1907).

den, ob die Lösung nicht auf geeignetere Weise zugeführt werden könnte. Wollte man vom Brenner die Luft aus der Atmosphäre ansaugen lassen, was zunächst am einfachsten schien, so musste im Gegensatz zu der seither verwendeten Anordnung in einem offenen Gefäss zerstäubt werden. Nach mannigfachen Versuchen kamen wir zu der in Fig. 1 abgebildeten Anordnung, bei der, trotzdem in einem offenen Glaskörper zerstäubt wurde, ein Entweichen von Salznebeln in die Atmosphäre vermieden ist.

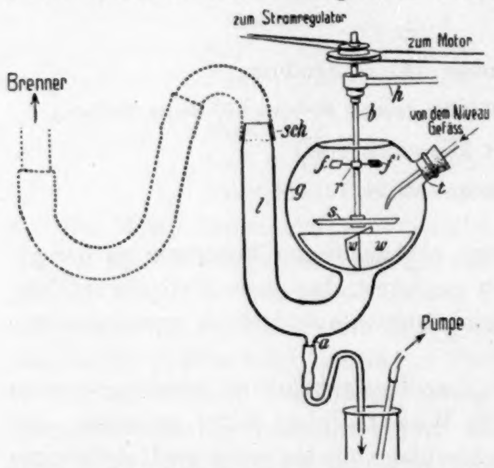


Fig. 1. Zentrifugalzerstäuber, mit Luft als Salzstaubträger, Modell 1910. ($^1/_{10}$ wirkl. Grösse.)

Die Zentrifugierscheibe *s* aus Hartgummi ist von oben in den Glaskörper *g* eingeführt, und auch die Luft wird von oben her in dieses Gefäss von dem bei *sch* aufgesetzten Brenner angesogen. Der Brenner hatte die in Fig. 2, *L*, abgebildete Form. Er bestand aus einem Quarzrohr von 30 mm lichter Weite und trug oben ein mit einem Blechring verkapptes Drahtnetz aus Eisen. Da der Brenner ohne den störenden innern Kegel brennen sollte, das gebogene Rohr *l* (Fig. 1) ihm das selbsttätige Ansaugen von genügend Luft aber erschwerte, so wurde ihm unter Mitwirkung der verstellbaren Flügel *f* und *f'*, die an der rotierenden Achse befestigt waren, die erforderliche Luftmenge zugeführt. Infolge dieser Anordnung musste auf einen gleichmässigen Gang des die Achse *b* antreibenden Motors besonders geachtet werden. Die Geschwindigkeit des Motors wurde deshalb noch durch einen Stromregulator reguliert. Das Hartgummikreuz *w, w* (Fig. 1) dient zur Beseitigung von Wirbeln, die sonst das Brennen der Flamme unmöglich machen. Die durch den Tubus *t* aus einem Niveaugefäss zufliessende Lösung sammelt sich nach der Zerstäubung bei *a*, gelangt durch ein den Abschluss nach aussen bewirkendes Niveaurohr in ein offenes Gefäss und wird durch eine Pumpe wieder in das Niveaugefäss zurückgepumpt.

Die gesamten Erfahrungen führten schliesslich gegen Ende der Arbeit zur Anordnung Fig. 2.

Wie man sieht, besteht der Glaskörper aus zwei trichterförmigen,

aufeinander geschliffenen Hälften. Durch den untern Hals tritt frei die Motorachse, welche die Zentrifugierscheibe G (Fig. 3 I) aus Hartgummi (12 cm Durchmesser) trägt. In dem obern Hals ist der Brenner aus Quarz, L (Fig. 2), aufgesetzt. Die schrägen Glaswände machen es un-

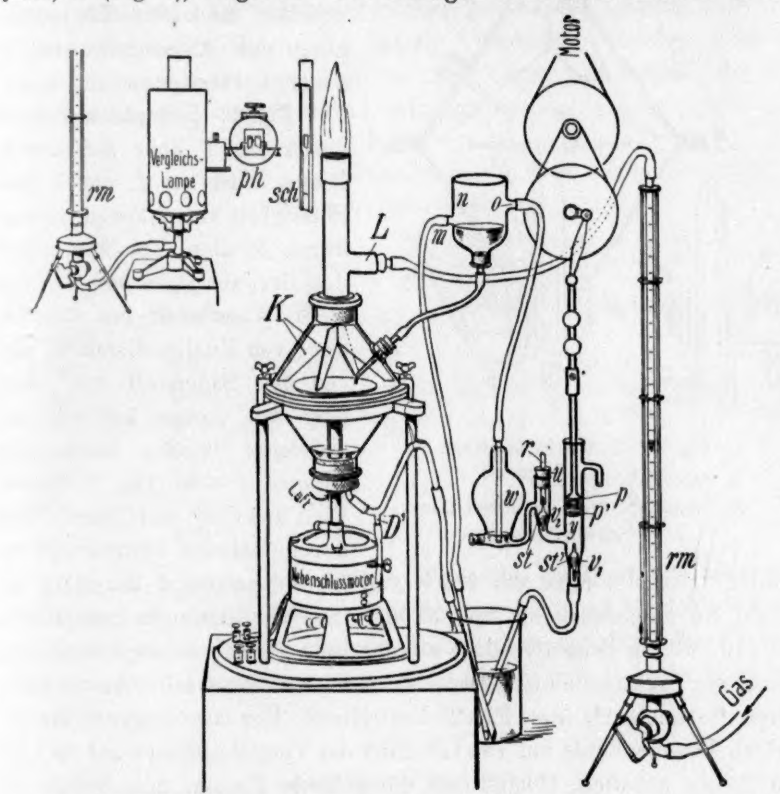


Fig. 2. **Zentrifugalzerstäuber, Modell 1912. Salzstaubträger Luft und event. andere Gase. ($^1/_{10}$ wirkl. Grösse.)**

möglich, dass die abgeschleuderte Salzlösung nachträglich nochmals auf die Scheibe tropft. Auch von den die Luftwirbel zerstörenden Hartgummischeiben K (Fig. 2) fliesst die sich sammelnde Lösung nach den Seiten hin ab. Die Zentrifugierscheibe befindet sich in der Mitte des Apparats.

Aus Fig. 3, I, welche das Zerstäubungsgefäss schematisch wiedergibt, sieht man, dass die Motorachse mit einigem Zwischenraum, durch den die vom Brenner angesaugte Luft zutreten kann, von einem Schutzrohr C aus Glas umgeben ist. Das Abflussrohr D durchsetzt einen Kork und eine Wachskolophoniumschicht, die bis zum Niveau von D auf-

gegossen ist. Ist das bei D offene Glasrohr bei D' geschlossen, so fliesst die sich sammelnde Lösung nur bis zur Höhe von D'' ab. Dadurch ist den von der Lösung mitgeführten Luftbläschen Zeit gelassen, noch innerhalb der Apparatur zu entweichen, und eine Verunreinigung der Aussenluft wird so gänzlich vermieden.

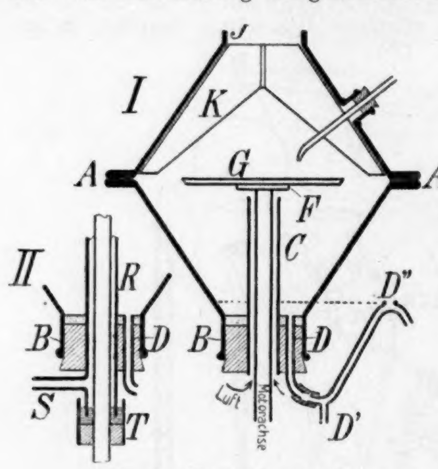


Fig. 3. Zerstäubungsgefäss.
I. Salzstaubträger: Luft.
II. Salzstaubträger: beliebige Gase.
(1/5 wirkl. Grösse.)

Fig. 3, II zeigt das Rohr C durch ein T-Rohr RS ersetzt. Dieses wird bei T durch eine Flüssigkeit verschlossen, so dass durch S dem Zerstäuber und dem Brenner jedes beliebige Gas (z. B. Wasserstoff bei Verwendung von Knallgasflammen, welche den Sauerstoff von innen oder von aussen her erhalten) zugeleitet werden kann. Die Pumpe, $r - w$ (Fig. 2) besteht ganz aus Glas, der Kolben wird durch mehrere Gummiringe gedichtet. Der Motor ist der schon von Beckmann und Waentig benutzte Nebenschlussmotor von 3150—3454 Umdrehungen pro Minute bei 110 Volt, zu dessen Antrieb zweckmässig Strom von stets konstanter Spannung (Akkumulatorenstrom) benutzt wird. Die Gasflammen werden durch Rotamesser[1]) (rm, Fig. 2) kontrolliert. Der Gasverbrauch der gefärbten Flamme wurde auf 180 Liter, der der Vergleichslampe auf 80 Liter pro Stunde gehalten. Umgab man die gefärbte Flamme zum Schutz mit einem Zylinder, so kam das Drahtnetz infolge der verminderten Kühlung ins Glühen. Es wurde daher nur ein Schirm mit Blende, sch (Fig. 2), an die dem König-Martens-Grünbaumschen Photometer zugewendete Seite der Flamme gebracht. Durch die Blende, die sich in geringer Höhe über dem Brennernetze befand, wurde ein geeigneter Teil der Flamme ein für allemal für die Beobachtung ausgewählt.

1. Vorversuche.

Durch eine Reihe von Versuchen wurde festgestellt, dass bei der neuen Anordnung der Apparatur die konstante Flammenfärbung erhalten bleibt, wenn man die zu zerstäubende Lösung aus einer Glas-

[1]) Deutsche Rotawerke, G. m. b. H., Aachen.

düse nicht zutropfen, sondern unter konstantem Druck kontinuierlich zufliessen lässt.

Zum Beweise der Reproduzierbarkeit der Werte bei kontinuierlichem Zufluss der Lösung und direkter Überführung des Salzstaubs in das Brennerrohr, also bei Vermeidung von Schlauchverbindung und Puffergefäss, wie sie bei tropfenweiser Zufuhr der Lösung notwendig waren, mögen die Werte der Tabelle 1 dienen. Dieselben sind mit $NaCl$-Lösungen von ca. $^1/_4$ Mol im Liter durch Ablesungen, die über einen ganzen Tag verteilt waren, erhalten worden.

Tabelle 1.

Natriumchloridlösung.

Ablesungswinkel Mittel aus 12 Ablesungen	Intensität der D-Linie	Differenz vom Mittel	Ablesungswinkel Mittel aus 12 Ablesungen	Intensität der D-Linie	Differenz vom Mittel
43·65°	0·91	0·00	43·62°	0·91	0·00
43·58	0·91	0·00	43·60	0·91	0·00
43·57	0·90	0·01	43·72	0·91	0·00
43·82	0·92	0·01	43·82	0·92	0·01
43·60	0·91	0·00	43·55	0·90	0·01
43·90	0·93	0·02	43·89	0·93	0·02
43·72	0·91	0·00	43·65	0·91	0·00

Um zu untersuchen, welche Weite des Zuflussrohrs am zweckmässigsten sei, wurden Düsen von zehn verschiedenen Weiten verwendet. In der folgenden Tabelle sind die Düsen nach zunehmender Weite geordnet und die entsprechenden Intensitäten der D-Linie zusammengestellt.

Tabelle 2.

Natriumchloridlösung.

Düse	Ablesungswinkel Mittel aus 12 Ablesungen	Intensität der D-Linie	Differenz
I	40·5°	0·73	—
II	44·2	0·95	0·22
III	49·6	1·38	0·65
IV	55·8	2·17	1·44
V	58·0	2·56	1·83
VI	58·2	2·60	1·87
VII	58·2	2·60	1·87
VIII	58·1	2·58	1·85
IX	56·2	2·23	1·50
X	ca. 55·0	2·04	1·31

Verwendet wurde späterhin die Düse VIII mit einer lichten Weite von 1·9 mm.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass die Fehler, welche infolge Änderung des spezifischen Gewichts der zu zerstäubenden Lösung entstehen können, nur unwesentlich sind und praktisch hier nicht in Betracht kommen. So betrug z. B. die Änderung des Ablesungswinkels am Photometer infolge der verminderten Ausflussgeschwindigkeit einer noch mit $^1/_2$ Mol $MgCl_2$ beschwerten halbnormalen $NaCl$-Lösung nur ca. 0·1°.

2. Die Intensität der *Na*-Flamme bei Zusatz von *Mg*-Salzen.

Als nun die Intensität der *D*-Linie der zuerst mit einer $NaCl$-Lösung und dann mit einer Lösung von gleichem *Na*-Gehalt unter Zusatz von *Mg*-Salzen gefärbten Flamme untersucht wurde, ergaben sich nach Tabelle 3 und 4 nur ganz geringe Intensitätsdifferenzen.

Tabelle 3.

Natriumchloridlösung, $^1/_2$ Mol im Liter.

Zusatz pro Liter	Ablesungs-winkel	Intensität der *D*-Linie[1])	Differenz
—	56·79°	1·00	—
$^1/_4$ Mol. $MgCl_2$	56·50	0·98	— 0·02
$^1/_2$ Mol. $MgCl_2$	56·24	0·96	— 0·04
$^1/_4$ Mol. $Mg(NO_3)_2$	56·70	0·99	— 0·01
$^1/_2$ Mol. $Mg(NO_3)_2$	56·60	0·99	— 0·01

Tabelle 4.

Natriumchloridlösung, $^1/_2$ Mol. im Liter.

Zusatz pro Liter	Ablesungs-winkel	Intensität der *D*-Linie	Differenz
—	56·79°	1·00	—
$^1/_4$ Mol. $Mg(NO_3)_2$	56·70	0·99	— 0·01
$^1/_4$ Mol. $MgSO_4$	57·02	1·02	+ 0·02
$^1/_4$ Mol. $MgCl_2$	56·50	0·98	— 0·02
$^1/_4$ Mol. $(CH_3COO)_2Mg$	56·93	1·01	+ 0·01

Der starke Rückgang der Intensität bei den frühern analogen Versuchen von Beckmann, Waentig und Böttcher kann nur auf der abweichenden Apparatur beruhen. Dort hatte der Salzstaub von der Zerstäubungsscheibe nach dem Brenner einen längern Schlauch und einen Turm zu passieren, und man musste annehmen, dass hierin ein Grund für die beobachtete Verminderung der Intensität zu suchen war.

[1]) Die Intensität der *D*-Linie der mit reiner Chlornatriumlösung gefärbten Flamme ist, da es sich nur um relative Werte handelt, gleich 1 gesetzt.

Es wurde nun in der in der Fig. 1 punktiert angedeuteten Weise der Weg zum Brenner verlängert und der Versuch wiederholt. Die Tabellen 5 und 6 zeigen, dass dann auch hier eine nicht unwesentliche Verminderung der Intensität beobachtet wurde.

Tabelle 5.

Natriumchloridlösung, $^1/_2$ Mol im Liter.

Verlängerter Weg für den Salzstaub.

Zusatz pro Liter	Ablesungswinkel[1])	Intensität der *D*-Linie	Differenz
—	39·39°	1·00	—
$^1/_2$ Mol $MgCl_2$	38·45	0·94	— 0·06

Tabelle 6.

Natriumchloridlösung, $^1/_2$ Mol im Liter.

Ein weitlumiges Gefäss im verlängerten Weg für den Salzstaub.

Zusatz pro Liter	Ablesungswinkel	Intensität der *D*-Linie	Differenz
—	39·35°	1·00	—
$^1/_2$ Mol $MgCl_2$	36·50	0·81	— 0·19

Weitere Versuche zum Teil auch an dem früher von Beckmann und Waentig verwendeten Apparat zeigten, dass der die Intensität vermindernde Einfluss des *Mg*-Salzzusatzes mehr und mehr verschwand, je näher man mit dem Brenner an die Zerstäubungsvorrichtung heranging. Bei diesen Versuchen wurde teils Luft, teils Leuchtgas als Salzstaubträger benutzt. Liess man jedoch die Lösung wie früher nur zutropfen, so konnte man bei direkt aufgesetztem Brenner keine konstante Flamme erhalten; in diesem Falle musste man eben zum Ausgleich einen Schlauch und einen Turm als Puffergefäss einschalten. Die Versuche haben aber gezeigt, dass man damit einen wesentlichen Fehler in die Resultate hineinbekommt.

Die folgenden Tabellen zeigen einige Resultate.

Tabelle 7.

Natriumchloridlösung, $^1/_2$ Mol im Liter.

Apparat nach Beckmann, Waentig und Boettcher; kurzer Weg für den Salzstaub.

Zusatz pro Liter	Ablesungswinkel	Intensität der *D*-Linie	Differenz
—	61·8°	1·00	—
$^1/_2$ Mol $MgCl_2$	61·9	1·01	0·01

[1]) Es ist nicht etwa angängig, den Ablesungswinkel für die Intensität der *Mg*-freien Flammen in dieser Tabelle mit dem z. B. in Tabelle 4 mitgeteilten zu vergleichen, da ja diese Versuche unter ganz andern Bedingungen, auch was die Stellung der photometrischen Apparate zueinander anbetrifft, angestellt wurden.

Tabelle 8.

Natriumchloridlösung, ½ Mol im Liter.

Apparat nach Beckmann, Waentig und Boettcher; kurzer Weg für den Salzstaub; Leuchtgas als Träger.

Zusatz pro Liter	Ablesungswinkel	Intensität der D-Linie	Differenz
—	57·0°	1·00	—
½ Mol $MgCl_2$	56·5	0·96	0·04 [1])

Tabelle 9.

Natriumchloridlösung, ½ Mol im Liter.

Apparat nach Beckmann, Waentig und Boettcher; langer Weg für den Salzstaub; Leuchtgas als Träger.

Zusatz pro Liter	Ablesungswinkel	Intensität der D-Linie	Differenz
—	42·1°	1·00	—
½ Mol $MgCl_2$	36·8	0·69	0·31

Die Ursache hierfür ist wohl darin zu suchen, dass sich auf einem längern Wege zum Brenner von der mit Mg-Salzen beladenen $NaCl$-Lösung mehr Teilchen absetzen als von den Teilchen einer reinen $NaCl$-Lösung. Je mehr man den zuführenden Luft- oder Leuchtgasstrom durch Einschalten eines weiten Gefässes verlangsamt, um so mehr macht sich dieser Umstand bemerkbar.

3. Vergleiche mit dem Gouyschen Apparat.

Schon Gouy [2]) hatte eine Anzahl von messenden Versuchen ähnlicher Art mit einem Apparat ausgeführt, bei dem der aus einer Sprühvorrichtung bestehende Zerstäuber durch geräumige Mischgefässe und eine längere Schlauchleitung vom Brenner getrennt war. Es lag daher nahe, die obigen Versuche einmal mit dem Gouyschen Apparat zu wiederholen. Obgleich nun der Zerstäuber, zumal bei Verwendung etwas konzentrierterer Lösungen sich leicht verstopfte, gelang es, mit etwas Vorsicht doch einigermassen brauchbare Resultate zu bekommen. Man sieht aus der Tabelle 10, dass auch hier sich die Wirkung des längern Weges für den Salzstaub bemerkbar macht (vgl. Tabelle 3 und 4).

Bei einem Vergleich der Tabelle 10 mit den Tabellen 6 und 9 erkennt man jedoch, dass der Zusatz von Magnesiumsalz die Intensität der Natriumflamme hier viel weniger herabdrückt, als man nach den Erfahrungen mit dem Zentrifugalzerstäuber erwarten sollte.

[1]) Die beobachtete Differenz fällt bei dem für reichliche Lösungszufuhr wenig geeigneten Apparat noch in die Fehlergrenze.

[2]) Recherches photométriques sur les flammes colorées, Ann. Chim. Phys. [5] **18**, 5 (1879).

Tabelle 10.

Natriumchloridlösung, $^1/_2$ Mol im Liter.

Apparat nach Gouy.

Zusatz pro Liter	Ablesungswinkel	Intensität der D-Linie	Differenz
—	70·05°	1·00	—
$^1/_4$ Mol $MgCl_2$	69·08	0·90	— 0·1
$^1/_2$ Mol $MgCl_2$	69·20	0·91	— 0·09

Die abweichenden Ergebnisse mit dem Gouyschen Apparat können nur auf die verschiedene Zerstäubungsart zurückgeführt werden. Es scheint, als ob die Sprühvorrichtung feiner zerstäubt und damit länger schwebenden Lösungsstaub erzeugt als die rotierende Scheibe bei der angewandten Tourenzahl. Die Verschiedenheit der Zerstäubung macht sich schon dem Auge dadurch bemerkbar, dass bei der Zentrifugalzerstäubung das Innere des Glasgefässes klar und durchsichtig bleibt, während bei Anwendung der Sprühvorrichtung die Glaskörper mit undurchsichtigen Nebeln gefüllt werden. Die Unterschiede gleichen also denen, die man beim Niedergehen eines feinen Regens und beim Auftreten von Nebel wahrnimmt.

Bei Anwendung des Zentrifugalzerstäubers werden aber durch die bei Gouy nicht zulässige Verkürzung des Wegs und direkte Überführung des Salzstaubs in den Brenner die zuverlässigern Resultate erhalten.

4. Einfluss färbender Fremdsalze.

Nach den obigen Ausführungen erscheint es selbstverständlich, dass Beckmann, Waentig und Boettcher auch bei Zusatz färbender Fremdsalze zu der $NaCl$-Lösung mit ihrem Apparat eine Intensitätsverminderung der Natriumlinie erhalten mussten. Als nun mit der neuen Anordnung der Fig. 2 die Versuche wiederholt wurden, konnte auch hier keinerlei Intensitätsverminderung beobachtet werden.

Tabelle 11.

Natriumchloridlösung, $^1/_2$ Mol im Liter.

Zusatz pro Liter	Ablesungswinkel	Intensität der D-Linie	Differenz
—	27·02°	1·00	—
$^1/_1$ Mol KCl	27·15	1·01	+ 0·01
$^1/_4$ „ $BaCl_2$	27·05	1·00	—
$^1/_1$ „ $MgCl_2$	26·80	0·98	— 0·02
$^1/_1$ „ $LiCl$	27·15	1·01	+ 0·01
$^1/_2$ „ $SrCl_2$	27·06	1·00	—
$^1/_4$ „ $CaCl_2$	27·25	1·02	+ 0·02

Zu dieser Tabelle sei noch folgendes bemerkt: Zunächst unterwarf man die reinen Lösungen der Fremdsalze bei der betreffenden Konzentration allein der Zerstäubung. Blieb das Gebiet der *D*-Linien bei entsprechend verengtem Objektiv- und Okularspalt im König-Martens-Grünbaumschen Photometer dunkel, so wurde der Apparat bis zum Farblosbrennen der Flamme mit Wasser durchspült, und dann erst kamen die einzelnen Lösungen in der in der Tabelle angegebenen Reihenfolge zur Verwendung.

5. Einfluss des Anions auf die Intensität der Flammen.

Gouy hat bereits den Einfluss des Anions auf die Intensität der Natriumflamme untersucht. Seine Apparatur gestattete ihm jedoch nicht, die einzelnen Salze nach der Intensität, die sie erzeugen, zu ordnen[1]).

Wohl war dies aber Beckmann, Waentig und Boettcher gelungen, und sie konnten den Satz aufstellen, dass „die Halogensalze annähernd die gleiche, aber geringste, dagegen die Salze der Sauerstoffsäuren die grösste Intensität" zeigen. Dass aber bei Lithium- und Strontiumflammen verschiedene Nuancen auftreten, konnte bei unsern Versuchen nicht festgestellt werden.

Neuere Versuche, die in der folgenden Tabelle für Natrium mitgeteilt sind, bestätigen dieses Resultat im wesentlichen.

Tabelle 12.
Lösungen verschiedener Natriumsalze.

Gehalt im Liter	Ablesungswinkel	Intensität der *D*-Linie	Differenz
$^1/_2$ Mol $Na(CH_3.COO)$	52·90°	0·99	— 0·01
$^1/_2$ „ $NaBr$	52·95	1·00	—
$^1/_2$ „ $NaCl$	52·96	1·00	—
$^1/_2$ „ $NaClO_3$	53·45	1·04	+ 0·04
$^1/_4$ „ Na_2SO_4	53·50	1·04	+ 0·04
$^1/_2$ „ $NaNO_3$	53·99	1·08	+ 0·08

6. Änderung der Intensität der gefärbten Flamme mit der Konzentration der eingeführten Lösungen.

Nach unsern Erfahrungen war eine Wiederholung der Untersuchungen über die Änderung der Intensität der gefärbten Flamme mit der Konzentration der zugeführten Lösungen notwendig. S. Arrhenius hatte in Anlehnung an M. Gouy den Satz aufgestellt, dass die Lichtstärken von zwei gleichen Flammen sich sehr nahe wie die

[1]) Loc. cit. S. 95.

Quadratwurzeln der pro Zeiteinheit verbrauchten Salzmengen (wenn diese Menge nicht allzu klein ist) verhalten.

E. Beckmann und O. Kaempfe, sowie E. Beckmann und P. Waentig konnten mit Hilfe der jeweiligen Apparatur die annähernde Gültigkeit obigen Satzes innerhalb bestimmter Grenzen, die aber beide Male nicht dieselben waren, feststellen.

Sieht man sich noch die in den Tabellen 13 und 15 mitgeteilten neuern Resultate an, so kommt man zu dem Schluss, dass für eine bestimmte Versuchsanordnung innerhalb gewisser Grenzen annähernd die Beziehung gilt, dass die Intensitäten der gefärbten Flammen bei sonst gleichen Bedingungen proportional den Quadratwurzeln aus den Konzentrationen der Salzlösungen, die zum Färben der Flammen dienen, wachsen.

Tabelle 13.

Chlornatriumlösung.

Gehalt im Liter	Ablesungswinkel	Intensität der D-Linie	Differenz gegen den dem V-Gesetz entsprechenden Wert
$^1/_4$ Mol	43·3°	0·8880	+ 0·0118
$^1/_{16}$ „	33·38	0·4341	—
$^1/_1$ „	52·72	1·7256	— 0·0108

Tabelle 14.

Chlornatriumlösung.

Gehalt im Liter	Ablesungswinkel	Intensität der D-Linie	Differenz gegen den dem V-Gesetz entsprechenden Wert
$^1/_{32}$ Mol	39·48°	0·6786	— 0·0714
$^1/_{16}$ „	45·8	1·0575	—
$^1/_{64}$ „	33·3	0·4315	— 0·0972

Tabelle 15.

Chlornatriumlösung.

Gehalt im Liter	Ablesungswinkel	Intensität der D-Linie	Differenz gegen den dem V-Gesetz entsprechenden Wert
2 Mol	45·06°	1·0042	+ 0·0324
1 „	39·7	0·6892	—
4 „	48·93	1·3168	— 0·0616

Bei den neuen Versuchen wurden, wie die vorstehenden Tabellen erkennen lassen, zur Erzielung möglichst genauer Ablesungen nur die Flammen verglichen, deren Intensitäten nur so weit differieren, dass sich die Ablesungswinkel am Photometer immer in der Nähe der Quadrantenmitte hielten. Beim Photometrieren einer neuen Reihe wurde

dann die Vergleichslampe von neuem mit Milchgläsern entsprechend abgeblendet. Die zuerst untersuchte Flamme wurde zur Kontrolle zuletzt nochmals geprüft.

7. Versuche mit Kaliumflammen.

Versuche, die Intensität von Kaliumflammen in gleicher Weise mit dem König-Martens-Grünbaumschen Photometer messend zu verfolgen, scheiterten an der geringen Lichtstärke. Eine Intensitätssteigerung der Flamme durch Umgeben mit einer Sauerstoffzone nach Art der Beckmannschen Intensivlampe für Natriumlicht[1]) führte ebenso wenig zum Ziel wie der Ersatz der Leuchtgasflamme durch eine Knallgasflamme. Versuche mit einem weniger Licht absorbierenden Instrument, z. B. einem Spektralphotometer mit rotierendem Sektor, haben bis jetzt noch nicht angestellt werden können. Der Ausweg, dadurch eine analytische Bestimmung zu ermöglichen, dass man etwa durch gradweises Verdünnen der Lösungen die Sichtbarkeitsgrenze einer Kaliumlinie mit einem Spektralapparat feststellte, erschien wegen der damit verbundenen Fehler und der Unsicherheit der Ablesungen auch nicht gangbar.

8. Elektrische Leitfähigkeit.

Infolge Absetzens von Salzstaub musste seinerzeit bei Zusatz von Fremdsalzen auch eine verminderte Leitfähigkeit der Flamme erhalten werden. Die früher von Boettcher gemessene Verminderung ist denn auch mit der neuen Apparatur, Fig. 2, nicht bestätigt worden. Die Messung der Leitfähigkeit selbst geschah wie früher.

Wie man aus den in Tabelle 16 mitgeteilten Versuchen sieht, hat der Zusatz von Lithiumchlorid eine deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit zur Folge. Die zum Schluss wiederholte Bestimmung der Leitfähigkeit der mit reiner $NaCl$-Lösung gefärbten Flamme zeigt, innerhalb welcher Grenzen die Ablesungen konstant blieben.

Tabelle 16.

Elektrische Leitfähigkeit. Ungefärbte Flamme = 15 mm.

Gehalt im Liter	Ausschläge
$^1/_2$ Mol $NaOl$	168 mm
$^1/_2$ „ $NaCl + ^1/_2$ Mol $LiCl$	168 „
$^1/_2$ „ $NaCl + ^1/_1$ „ $LiCl$	180 „
$^1/_2$ „ $NaCl + 2$ „ $LiCl$	192 „
$^1/_2$ „ $NaCl$	174 „

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2525 (1912).

Viel stärker wirkte der Zusatz von Chlormagnesium zu der die Flamme färbenden Natriumchloridlösung. Die Leitfähigkeit wurde dabei so stark erhöht, dass die Skala des Galvanometers für die Beobachtung zu klein war. Diese Wirkung blieb nach Entfärbung der Flamme mittels Durchspülung des Apparats mit Wasser dauernd bestehen, und erst Waschen der Elektroden mit Salzsäure beseitigte die Leitfähigkeit, die wohl auf Haften von Magnesiumoxyd an den Elektroden zurückzuführen ist. Aufstreichen von $MgCl_2$-Lösung auf die Elektroden stellte sofort die starke Leitfähigkeit in der ungefärbten Flamme wieder her. Wurde nur eine Elektrode mit der Magnesiumlösung bestrichen, so konnte die starke Leitfähigkeit nur dann beobachtet werden, wenn die bestrichene Elektrode die Kathode war.

Calciumchlorid zeigte analoge Erscheinungen wie Magnesiumchlorid. Dass übrigens nicht etwa eine Abspaltung von Salzsäure aus den Chloriden dabei eine wesentliche Rolle spielte, wurde dadurch zu zeigen versucht, dass man die gereinigten Platinelektroden mit wenig Kalkwasser bestrich. Auch dann wurde in der farblosen Flamme dauernd eine starke Leitfähigkeit beobachtet.

Bereits früher hat A. Wehnelt[1]) gezeigt, dass durch Bedecken einer Kathode mit den Oxyden der alkalischen Erden, sowie gewissen andern Metallverbindungen der Übergang von Elektrizität in Gasen sehr erleichtert wird, besonders wenn man die Kathode elektrisch heizt und den Druck reduziert. Neuerdings ist von G. Moreau[2]) die Erhöhung der Leitfähigkeit auch in der Flamme beim Bedecken der Kathode mit Calciumoxyd usw. näher studiert worden.

9. Zusammensetzung des in die Flamme gelangten Salzstaubs nach der Zentrifugalzerstäubung.

Revionsbedürftig erschienen auch die Versuche von Beckmann, Waentig und Boettcher, nach denen sich das Mengenverhältnis zweier in einer Lösung befindlichen Salze nach der Zerstäubung geändert zu haben schien.

Die Wiedergewinnung des Salzstaubs behufs Analyse geschah seiner Zeit durch Kondensation in einem Ozonrohr. Die Mengen der auf diese Weise zurückgewonnenen Salze waren aber nur sehr klein, weil die Glaswände der Ozonröhre bald leitend wurden, und dann der Versuch unterbrochen werden musste.

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] **14,** 425 (1904).

[2]) Ann. Chim. Phys. **24,** 289—314 (1912); Chem. Zentralblatt **1912,** I, 112.

Durch ein anderes Verfahren ist es aber möglich geworden, den Salzstaub ununterbrochen in beliebigen Mengen wiederzugewinnen.

In der Annahme, dass die Salzpartikelchen als Kondensationszentren wirken würden, suchten wir zunächst durch Abkühlen des die gelösten Salzteilchen führenden feuchten Leuchtgas-, bzw. Luftstroms bis schliesslich zur Temperatur der flüssigen Luft zum Ziele zu gelangen, jedoch vergebens.

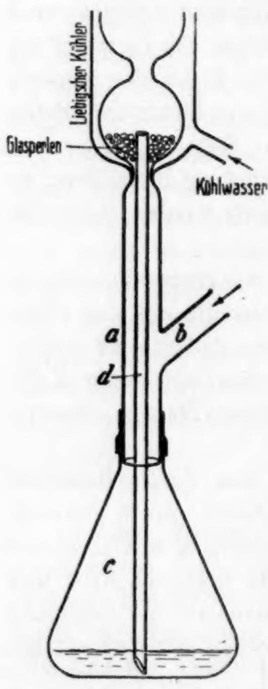


Fig. 4. Apparat zur Kondensation der Salznebel. (1/2 wirkl. Grösse.)

Als aber dann dem mit Salzpartikelchen beladenen Luftstrom reichlich Wasserdampf beigemischt und die Mischung in kleinen Blasen durch ständig gekühltes flüssiges Wasser geleitet wurde, blieb aller Salzstaub zurück. Der hierzu dienende Apparat ist in Fig. 4 abgebildet.

In einem Kölbchen *c*, das bei uns aus Platin bestand, wird reichlich Wasserdampf entwickelt. Die Dämpfe steigen durch das äussere Rohr *a* in den innern Kugelteil des Kühlers. Die dort vorhandenen Glasperlen halten immer eine Schicht kondensierten Wassers zurück, durch das der bei *b* zugeführte, den Lösungsstaub tragende Luftstrom, nachdem er sich in *a* mit den Wasserdämpfen gemischt hat, in kleinen Bläschen hindurchtritt. Er verliert dabei seinen Salzgehalt so quantitativ, dass eine über den Kühler gehaltene Bunsenflamme nicht mehr gefärbt wird. Alles überflüssige Wasser fliesst durch das unten schräg abgeschnittene Glasrohr *d* in das Kölbchen *c* zurück, in dem man während beliebig langer Versuchsdauer alle Salzteilchen ansammeln kann.

Die Zerstäubung der Lösungen wurde in dem Apparat von Beckmann und Waentig vorgenommen und der entstandene Salzstaub durch den Luftstrom eines Wasserstrahlgebläses zunächst auf möglichst kurzem Wege, sodann unter Zwischenschaltung eines Gummischlauchs und eines Puffergefässes in den Kondensationsapparat übergeführt. Es sei noch bemerkt, dass hierbei, da es für die vorliegenden Versuche ohne Belang war, auf immer gleiche Bedingungen kein Wert gelegt wurde. Die Kontrollanalysen der ursprünglichen Lösungen und die Analysen der gesammelten Salzmengen wurden in genau derselben Weise ausgeführt.

Bei einer Lösung, die neben $NaCl$ (ca. $^1/_2$ Mol im Liter) noch $MgCl_2$ (ca. 1 Mol im Liter) enthielt, ergaben nun bei mehrern Versuchen die Analysen sowohl der ursprünglichen Lösung als auch der nach 13- und 10-stündigem Gang des Apparats wieder gesammelten Lösung dasselbe Verhältnis der beiden Komponenten Na und Mg vor und nach der Zerstäubung.

Die dabei erhaltenen Salzmengen waren sehr wohl bestimmbar, denn der Apparat hatte z. B. innerhalb der Versuchsdauer von 13 Stunden 0·0436 g $NaCl$ und 0·1361 g $MgCl_2$ niedergeschlagen.

Ebensowenig konnte beim Arbeiten mit einer Lösung, die ca. $^1/_2$ Mol $NaCl$ + 1 Mol $MnCl_2$ im Liter enthielt, durch die Analysen ein Unterschied in der Zusammensetzung der Lösung vor und nach dem Zerstäuben konstatiert werden; auch dann nicht, als zwischen Zerstäuber und Auffangeapparat ein 3 m langer Schlauch und ein Glasturm eingeschaltet worden war.

Während aber nach zehnstündiger Versuchsdauer bei kurzem Weg für den Salzstaub das wiedergewonnene $NaCl$ = 0·0420 g betrug, wurden unter sonst gleichen Bedingungen bei langem Wege nur 0·0138 g $NaCl$ erhalten. Man sieht also, dass sich unterwegs ein wesentlicher Teil des Salzstaubs absetzt.

Nach diesen Versuchen kann also von einer Entmischung einer Lösung beim Zerstäuben durch den Zentrifugalzerstäuber keine Rede sein.

Es mag erwähnt werden, dass mit der beschriebenen Vorrichtung zur Kondensation von Lösungsstaub jedwede Salznebel, z. B. auch diejenigen, die beim Versprühen der Lösungen oder bei Gasentwicklungen in Lösungen entstehen, vollkommen niedergeschlagen werden. Die aus dem Liebigschen Kühler austretenden vorher mit Salzstaub beladenen Gase färben eine entleuchtete Bunsenflamme in keinem Falle.

10. Zusammenfassung.

1. Der früher von Beckmann und Waentig beschriebene Zentrifugalzerstäuber ist mehrfach verbessert worden.

2. Die Intensität der D-Linien wird bei der neuen Anordnung durch Zusätze von Fremdsalzen nicht beeinträchtigt.

3. Es wurde nachgewiesen, dass ein langer Weg für den Salzstaub vom Zerstäuber zum Brenner, je nach Art der Zerstäubung, die Resultate mehr oder weniger beeinträchtigt.

4. Alle Natriumsalze geben annähernd die gleiche, nur die sauerstoffhaltigen Salze geben eine etwas höhere Intensität.

5. Die Intensitäten gefärbter Flammen wachsen annähernd pro-

portional den Quadratwurzeln aus den Konzentrationen der zugeführten Lösungen. Diese Beziehung gilt nur innerhalb eines bestimmten Konzentrationsintervalls.

6. Versuche, Kaliumflammen einer genauen und sichern Messung zugänglich zu machen, blieben noch ohne Erfolg[1]).

7. Die Leitfähigkeit der Natriumflamme wird durch Zusatz von Lithiumsalz deutlich erhöht. Bei Zusätzen von Magnesium- und Calciumsalzen ergeben sich Unregelmässigkeiten, die wohl in der Nichtflüchtigkeit der Oxyde ihre Ursache haben. Die Leitung ist dann unipolar, sehr beträchtlich und deutet auf Elektronen.

8. Quantitative Bestimmungen des in die Flamme gelangenden Salzstaubs mittels eines neuen einfachen Apparats ergaben, dass Salzlösung und ihr in die Flamme gelangender Salzstaub dieselbe Zusammensetzung haben.

[1]) Gemeinsam mit Herrn Dr. O. Faust begonnene Versuche zur objektiven Messung der Emissionsspektren für analytische Zwecke sind angesichts mehrerer neuer Publikationen auf diesem Gebiete vorläufig zurückgestellt worden. E. B.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie,
23. Dezember 1912.

Über die neue Theorie der Erscheinung Allotropie.

Von

A. Smits.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 12. 12.)

Die Abhandlung Tammanns: „Zur Theorie des Polymorphismus“[1]), veranlasst mich, folgendes mitzuteilen.

Erstens muss ich hervorheben, dass es allgemein bekannt ist, dass es vor der Aufstellung der neuen Theorie der Allotropie[2]) gar keine Theorie dieser Erscheinungen gab[3]). Es fehlte jede Anschauung, welche es ermöglichte, die Erscheinungen Monotropie und Enantiotropie und die damit zusammenhängenden Erscheinungen, welche in dem Gesetz der Umwandlungstufen von Ostwald eine Äusserung finden, von einem Gesichtspunkte aus zu übersehen[4]). — Die neue Theorie der Allotropie (das Wort „neue“ hätte selbst fortgelassen werden können) umfasst und erklärt obengenannte Erscheinungen auf ganz ungezwungene Weise, und die vielen experimentellen Untersuchungen, welche in meinem Laboratorium zur Prüfung der Theorie ausgeführt worden sind und noch ausgeführt werden, haben nur Bestätigungen geliefert.

Wenn man dieses bedenkt, dann ist es in hohem Masse befremdlich, in obengenannter Abhandlung zu lesen: „Vor kurzem ist die ältere Theorie durch A. Smits, der die Änderung der Molekülkonzentration bei der Bildung und Umwandlung von Kristallen diskutierte, ausgebaut worden.“

Ausserdem ist es zu bedauern, dass Tammann da, wo er meine Ansichten, ohne das zu betonen, wiedergab, einen sehr essentiellen Punkt fortliess, wodurch das stark Überzeugende der Theorie zur Hälfte ausgeschaltet wurde.

---

[1]) Nachr. K. Ges. d. Wiss. Göttingen 1912; Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 172 (1913).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 421 (1911).

[3]) Siehe Ostwald, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie II_2; Bakhuis Roozeboom, „Die heterogenen Gleichgewichte I“; Nernst, „Theoretische Chemie“.

Bald wird eine historische Übersicht über die Erscheinung „Allotropie“ publiziert werden.

[4]) Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, 30. Dec. 1911, 748.

So muss ich mit Nachdruck betonen, dass, wenn man in der von mir gegebenen Figur für den Fall Enantiotropie (Fig. 1) die Linie für die unäre Flüssigkeit nicht metastabil verlängert, man einen grossen Fehler begeht. — Wie ich schon früher zeigte, lässt sich nämlich thermodynamisch leicht ableiten, dass die Linie kl_2 notwendig verlängert werden muss, bis sie der Schmelzlinie ac begegnet. — Diese Begegnung findet in meiner Figur bei l_1 statt, bei der Temperatur des metastabilen unären Erstarrungsgleichgewichts. — Die feste Phase, in welche die flüssige Phase sich bei dieser Temperatur und bei unärem Verhalten umwandeln kann, ist s_1. Von diesem Punkte geht die Linie für die zweite unäre feste Modifikation aus, welche anfangs metastabil, bei der Temperatur des Umwandlungsgleichgewichts aber stabil wird. — Beiläufig sei hier nochmals daran erinnert, dass also die Theorie der Allotropie von der ohne Zweifel richtigen Annahme ausgeht, dass es immer in höherem oder geringerem Masse Mischung in dem festen Zustande gibt, und dass das innerliche Gleichgewicht, welches in der flüssigen Phase besteht, innerliches Gleichgewicht in der festen Phase bedingt.

Wo Tammann behauptet, „man könnte von diesem Standpunkte aus schliessen, dass, wenn die Umwandlung eintritt, zum wenigsten

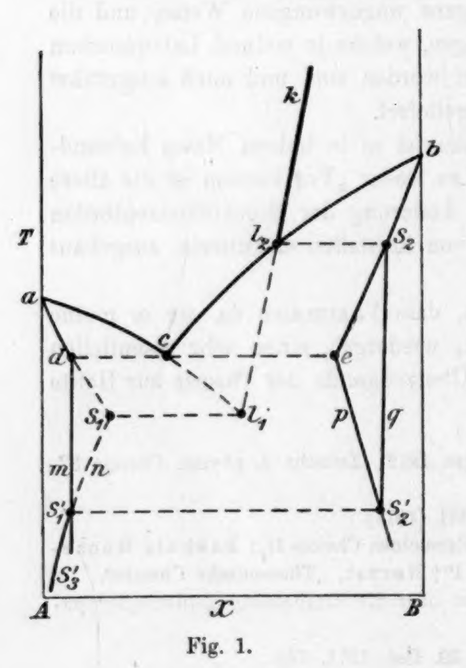


Fig. 1.

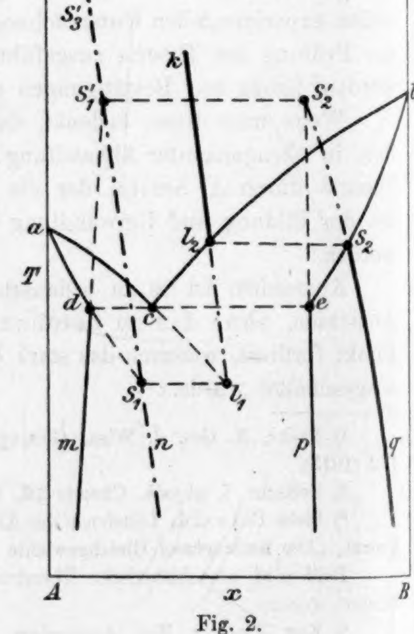


Fig. 2.

die bei höhern Temperaturen stabile Kristallart ein Mischkristall ist,“ muss er also die Grundlage der Theorie der Allotropie ganz übersehen haben, denn die gegebene thermodynamische Ableitung mittels der ζ-Linien fordert, wie ich soeben hervorhob, dass in Fig. 1 unterhalb des stabilen unären Erstarrungspunkts ein metastabiler unärer Erstarrungspunkt auftritt, und dass die bei dieser letzten Erstarrungstemperatur gebildete, metastabile unäre feste Phase aus denselben Gründen ein Mischkristall in innerlichem Gleichgewicht ist, wie die stabile unäre feste Phase, die sich bei der erstgenannten Erstarrungstemperatur abscheidet.

Setzen wir jetzt unsere Besprechungen zur Widerlegung der Äusserungen Tammanns fort, dann ist zu bemerken, dass es mit und auch ohne Thermodynamik sofort einleuchtet, dass die Begegnung der Linie s_2q mit der Mischkristallinie ep des pseudobinären Systems nicht notwendig ist, sondern dass diese Schneidung einen besondern Fall bedeutet, so dass man berechtigt ist, zu behaupten, dass es auch, und selbst sehr oft, vorkommen wird, dass diese Schneidung nicht auftritt. — Dieses gilt dann aber nicht allein für die Linien ep und s_2q, sondern natürlich auch für die Linien dm und s_1n, woraus erhellt, dass in diesem Fall die festen Phasen, auf der Linie s_2q gelegen, immer stabil, und die auf der Linie s_1n immer metastabil sind (Fig. 2). — Wir bekommen dann also von selbst ein Bild für die Erscheinung Monotropie! — Und so sehen wir dann, dass die Erscheinung Enantiotropie und Monotropie sich vollkommen logisch und ohne jeden Zwang von demselben Gesichtspunkte aus rationell erklären lassen.

Tammann hat das nicht eingesehen infolge Vernachlässigung der theoretischen Gründe, auf denen die Theorie der Allotropie aufgebaut worden ist.

Unlogisch ist dann auch die Erklärung, welche Tammann von der Erscheinung Monotropie gibt. — Er zeichnet zwei pseudobinäre Systeme untereinander in derselben Tx-Figur und nimmt an, dass die Pseudokomponente in zwei verschiedenen kristallisierten Zuständen vorkommen würde infolge einer verschiedenen Einordnung der Molekeln im Raumgitter, während die zwei unären festen Zustände nach dieser Zeichnung nicht allein eine andere Einordnung im Raumgitter, sondern daneben auch noch eine andere Lage des innerlichen Gleichgewichts besitzen würden.

Der Grund für diese nicht allein unlogische, sondern auch fehlerhafte Anwendung der Prinzipien der Theorie der Allotropie findet man hierin, dass Tammann meint, dass die monotropen Formen eines

Stoffes in ganz anderem Verhältnis zueinander stehen als die enantiotropen. — Bei Monotropie spricht er von zwei Kristallen derselben Gruppe und bei Enantiotropie von zwei Kristallen verschiedener Gruppen. — Wie ich hier unten zeigen werde, besteht für diese Unterscheidung aber kein einziger rationeller Grund.

Bevor ich hierzu übergehe, seien zum bessern Verständnis folgende Äusserungen Tammanns wiedergegeben. — „Nach der ältern Theorie des Polymorphismus (A. Smits) kristallisieren zwei Kristalle derselben Gruppe (Monotropie) aus ihren Schmelzen als *A*- und *B*-reiche Mischkristalle. — Ihrer Molekularzusammensetzung nach sind sie also voneinander ebenso verschieden, wie zwei Kristalle verschiedener Gruppen (Enantiotropie). Die ältere Theorie steht also dem Erfahrungssatze, dass aus normalen Flüssigkeiten sich nur die einander ähnlichen Glieder einer Gruppe bilden, fremd gegenüber, indem sie einen Grund für diese Erfahrung nicht angeben kann[1]). Mit andern Worten steht hier dieses, dass sich aus normalen Flüssigkeiten nur monotrope Formen abscheiden, welche Erscheinung nach Tammann von der Theorie der Allotropie nicht erklärt werden kann.

Es lässt sich also aus obenstehenden Behauptungen ableiten, dass die Bildung von monotropen Formen aus normalen und von enantiotropen Formen aus abnormalen Flüssigkeiten Tammann zu der Annahme geführt hat, dass monotrope und enantiotrope Modifikationen im Wesen anders beschaffen sind, und zweitens, dass es ihm nicht gelungen ist, die Erfahrung mittels der Theorie der Allotropie zu deuten. — Dass es aber ein sehr Leichtes ist, mittels der Theorie der Allotropie das verschiedene Verhalten der sogenannten normalen und abnormalen Flüssigkeiten zu erklären, und darzutun, dass es unstatthaft ist, einen essentiellen Unterschied zwischen den Erscheinungen Monotropie und Enantiotropie anzunehmen, kann auf folgende Weise gezeigt werden.

Was die Resultate betrifft, zu denen die Regel von Eötvös geführt hat, kann, wie Tammann schon bemerkte, gesagt werden, dass die Flüssigkeiten, deren Temperaturkoeffizienten der Oberflächenenergie Werte besitzen, welche nur wenig von 2·12 abweichen, beinahe immer nur monotrope Formen abscheiden, während Flüssigkeiten, bei denen dieser Wert kleiner ist, oft enantiotrope Formen bilden. — Zunächst will ich nun mit Nachdruck betonen, dass es bis heute noch nicht möglich ist, auf Grund der Untersuchungen der Oberflächenspannung mit Sicherheit zu schliessen, wann eine Flüssigkeit vollkommen normal ist. — Die Regel von Eötvös ist nicht imstande,

[1]) Die Kursivierung ist von mir.

dieses mit Bestimmtheit zu entscheiden. Das einzige, was wir jetzt sagen können, ist, dass das Studium der Oberflächenspannung bei verschiedenen Temperaturen uns gelehrt hat, dass die Association eine oft vorkommende Erscheinung ist, aber dass es unter den bis heute untersuchten Flüssigkeiten ziemlich viele gibt, welche nur wenig associiert erscheinen. — Wir können also nur schliessen, dass Flüssigkeiten, welche nur wenig associiert sind, monotrope Formen abscheiden, während Flüssigkeiten, welche eine stärkere Association zeigen, enantiotrope Formen absetzen können. Diese Erfahrung lässt sich nun sofort auf rationelle Weise mittels der Theorie der Allotropie erklären.

Ist eine Flüssigkeit nur wenig associiert, dann bedeutet das, dass die Linie für das innerliche Gleichgewicht in der flüssigen Phase sehr einseitig liegt, wodurch die Linie für das stabile innerliche Gleichgewicht, in dem festen Zustand, der nächstliegenden Pseudokomponente genähert ist (siehe Fig. 3)[1]).

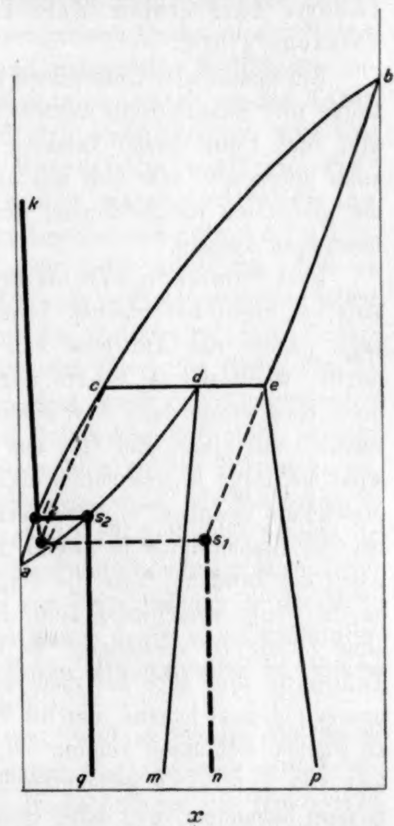


Fig. 3.

Nun ist es aber, wie schon gesagt, evident, dass eine Schneidung der Linien s_2q und dm, bzw. s_1n und ep im allgemeinen etwas Besonderes bedeutet, so dass man auf Grund dieser Theorie schon voraussagen kann, dass die Erscheinung der Monotropie mehr vorkommen wird als diejenige der Enantiotropie, was auch tatsächlich der Fall ist. — Betrachtet man nun in diesem Lichte die wenig und sehr wenig abnormalen Flüssigkeiten, dann sieht man sofort ein, dass durch die stark einseitige Lage der Linie für das innerliche Gleichgewicht in dem festen Zustande die Chance einer Schneidung zu einem Minimum reduziert wird, so dass bei diesen Stoffen ausschliesslich Monotropie

[1]) Bei geringer Association liegt die Linie kl_2 dicht bei der Achse der nichtassociierten Pseudokomponente, welche den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt.

erwartet werden kann, welches mit der Erfahrung in der schönsten Übereinstimmung ist.

Man sieht also, dass die Theorie der Allotropie dem Erfahrungssatze, dass aus sogenannten normalen Flüssigkeiten sich nur monotrope Formen abscheiden, nicht fremd gegenübersteht, wie Tammann meint, sondern dass obengenannte Theorie zum ersten Male eine rationelle Erklärung dieser Tatsache gibt[1]).

Ein essentieller Unterschied zwischen den Erscheinungen der Monotropie und Enantiotropie besteht nach meiner Auffassung nicht, und es gibt auch keine einzige Tatsache, welche darauf hinweist. Ich bin denn auch überzeugt, dass sich schöne Beispiele werden finden lassen, dass die genannten Erscheinungen durch Änderung des Drucks ineinander übergehen können.

Dass Tammann sich bis heute noch kein klares Bild der neuern Anschauungen hat machen können, sieht man deutlich ein, wenn er sagt: „Auch das Auftreten von drei und mehr monotropen Formen dürfte, wenn wir A. Smits folgen würden, Schwierigkeiten bereiten, denn man würde dann zum Schluss kommen, dass zwei Formen hauptsächlich aus einer, und eine aus einer andern Molekülart bestehen, obwohl sie, ihren Eigenschaften nach zu urteilen, aus einer und derselben Molekülart bestehen. — Noch schwieriger würden sich die Verhältnisse bei der Behandlung je zweier Formen zweier Gruppen gestalten. — Auch die Tatsache, dass die Schmelzpunkte der Formen einer Gruppe häufig wenig verschieden sind, ist vom Standpunkte A. Smits' nicht ohne Zwang zu verstehen.“ Es ist mir in der Tat unbegreiflich, dass Tammann dies alles hat niederschreiben können, denn es ist beinahe unmöglich, dass jemand, der die Theorie der Allotropie ernstlich erwägt, zu solchen Schlüssen kommt. — Sie sind vollkommen fehlerhaft. Die hier von Tammann genannten Fälle lassen sich ganz analog den einfachern behandeln, und dabei stösst man gar nicht auf die Absurditäten, welchen Tammann meint begegnet zu sein. — Wenn der Fall komplizierter ist, wird die Tx-Figur natürlich auch komplizierter, aber die relative Lage der heterogenen und homogenen Gleichgewichtskurven bleibt prinzipiell unverändert. — Auch der Fall zweier Formen zweier Gruppen oder, einfacher gesagt, eines stabilen und eines metastabilen Übergangspunkts, bietet keineswegs Schwierigkeiten, wie sich aus einer

[1]) Ob es wirklich normale Flüssigkeiten gibt, ist zu bezweifeln und jedenfalls niemals zu beweisen.

demnächst erscheinenden Mitteilung von Dr. Endell und mir, betreffend das System Quarz, ergeben wird.

Dass die Schmelzpunkte von zwei monotropen Formen häufig wenig verschieden sind, ist gleichfalls vollkommen zwanglos im Lichte der Theorie zu verstehen. — Wenn Monotropie hervortritt, wird die Linie für das innerliche Gleichgewicht in der flüssigen Phase oft eine ziemlich stark einseitige Lage haben, und wenn die Pseudofigur ein Eutektikum besässe, würde dieser Umstand einen grossen Unterschied zwischen den Schmelztemperaturen der stabilen und metastabilen Modifikation zufolge haben. Gehören aber die Pseudokomponenten zu der Kategorie der Polymeren, dann wird die Pseudofigur, wie ich früher schon betont habe, kein Eutektikum besitzen, sondern eine Dreiphasentemperatur haben, welche zwischen den Schmelztemperaturen der Pseudokomponenten gelegen ist[1]). — Und wenn dieses der Fall ist, dann sieht jeder sofort ein, dass es dann selbst bei stark einseitiger Lage der unären Flüssigkeitslinie leicht vorkommen kann, dass die stabile und die metastabile unäre Erstarrungstemperatur nur sehr wenig voneinander abweichen (siehe Fig. 3). Umgekehrt kann man dann auch sagen, dass, wenn die obengenannten Schmelztemperaturen einen sehr kleinen Unterschied aufweisen, es sehr wahrscheinlich ist, dass die Pseudokomponenten zu den Polymeren gehören[2]). — Schliesslich sei hier noch bemerkt, dass, wie ich schon in meiner ersten Mitteilung (Chemisch Weekblad 1910, S. 155) betonte, in der ζ-Linie für die Mischkristallphasen einer unterbrochenen Mischungsreihe der Pseudokomponenten von mir zur Vereinfachung in der Mitte ein Kamm gezeichnet worden ist. Dieser Kamm deutet einen kontinuierlichen Übergang im labilen Gebiet zwischen Mischkristallen an, welche eine verschiedene Kristallform besitzen[3]).

Diese Vereinfachung schien gestattet, weil es damals eine Sache untergeordneter Bedeutung war und dabei eine Annahme enthielt betreffend einer Kontinuität, welche nach Beobachtungen von Herbette[4]) selbst einmal im stabilen Gebiet beobachtet worden ist. — Wie ich schon mehrmals in meinen Vorlesungen betonte, ist es aber auch mög-

[1]) Loc. cit.

[2]) Ich möchte noch darauf hinweisen, dass, wie ich schon früher betonte, die Theorie der Allotropie nicht allein gilt für den Fall, dass die Pseudokomponenten zu der Kategorie der Polymeren gehören, sondern auch für den Fall, dass die Pseudokomponenten irgend welcher Art von Isomerie angehören.

[3]) Richtiger ist es, die Kontinuität wie bei partiell mischbaren Flüssigkeiten anzugeben.

[4]) Compt. rend. **140**, 1649 (1905).

lich, dass die Kontinuität oft nicht besteht, und dass die zwei Hälften der ζ-Linie, welche sich auf Mischkristalle verschiedener Kristallformen beziehen, nicht miteinander zusammenhängen, sondern jede für sich, sich kontinuierlich von der einen Achse bis zu der andern fortsetzt. — In diesem Falle würden die Pseudokomponenten isodimorph sein. — Wie ich später zeigen werde, wird diese Isodimorphie im allgemeinen aber labil sein, d. h. nicht realisierbar. — In der T,x-Figur bedeutet dies, dass die Linien, welche sich auf das Gleichgewicht zwischen den flüssigen Phasen und den Mischkristallphasen beziehen, sich ebenfalls von der einen Achse bis zu der andern erstrecken, wobei jedoch im allgemeinen ein Teil metastabil und ein Teil labil ist, und in einem labilen Schmelzpunkt der Pseudokomponente endet. — Hieraus ersieht man also, dass die Theorie der Allotropie für die Pseudokomponenten die theoretische Möglichkeit offen lässt, allein auf Grund einer verschiedenen Anordnung im Raumgitter in verschiedenen kristallisierten Modifikationen vorzukommen, aber diese Erscheinung wird im allgemeinen labil, also nicht realisierbar sein. — Die stabilen und metastabilen unären Modifikationen sind nach ihr aber Mischkristalle im innerlichen Gleichgewicht, und das Experiment ist mit dieser Anschauung vollkommen in Übereinstimmung. — Die bis heute studierten enantiotropen und monotropen Formen haben sich nämlich alle als Zustände erwiesen, welche aus verschiedenen Molekülarten aufgebaut sind, die bei unärem Verhalten miteinander im Gleichgewicht sind.

Zusammenfassung.

Es wurde nochmals dargetan, dass die Erscheinung Enantiotropie und Monotropie sich logisch und ohne jeden Zwang von demselben Gesichtspunkte aus deuten lassen.

Weiter wurde gezeigt, dass die Theorie der Allotropie die erste rationelle Erklärung für den Erfahrungssatz gibt, dass Flüssigkeiten, welche nur wenig associiert sind, monotrope Formen abscheiden, während Flüssigkeiten, welche eine stärkere Association besitzen, enantiotrope Formen absetzen können.

Die Annahme Tammanns, dass monotrope und enantiotrope Modifikationen im Wesen anders beschaffen sind, entbehrt jedes experimentellen oder theoretischen Grundes.

Wir kommen also zu dem Schluss, dass die hier besprochenen, von Tammann geäusserten Bedenken auf Missverständnis beruhen, und dass bis heute keine einzige Tatsache gefunden worden ist, welche mit der Theorie der Allotropie unverträglich ist.

Amsterdam, den 21. Dez. 1912, Anorg.-chem. Laboratorium der Universität.

Einige Anwendungen des elektronischen Begriffs der positiven und negativen Wertigkeit.

V. Absorptionsspektra und dynamische Formeln von Chlor-, Brom- und Jodbenzol.

Von

Harry Shipley Fry[1]).

(Chemical Laboratory, University of Cincinnati, U. S. A.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 12. 12.)

In den frühern Abhandlungen dieser Reihe wurde der elektronische Begriff der positiven und negativen Wertigkeit[2]) auf die Konstitution des Benzols[3]), des Naphtalins[4]) und des Anthracens und Phenanthrens[5]) angewendet. Von den elektronischen Formeln oder Elektromeren jeder dieser Verbindungen ist gezeigt worden, dass sie in ihren Strukturformeln zwei Arten von Doppelbindungen besitzen, die als „diplex", bzw. „kontraplex" bezeichnet wurden. Wenn Elektromere mit diplexen Doppelbindungen in dynamischem Gleichgewicht mit Elektromeren, die kontraplexe Doppelbindungen besassen, standen, so zeigte sich, dass die entstehenden „kontraplex-diplexen Übergänge" eine Beziehung sowohl zu der Anzahl der Absorptionsbanden in den Spektren der Verbindung als auch zu den Schwingungsfrequenzen der verschiedenen Banden hatten. Die Existenz von Fluorescenzbanden und die ihnen entsprechenden Schwingungszahlen wurden ebenfalls auf Grund der „kontraplex-diplexen Übergänge" gedeutet. Es wurde dann eine allgemeine Hypothese vorgeschlagen und auf die Erklärung der Absorptions- und Fluorescenzerscheinungen der früher angegebenen organischen Verbindungen anwendbar gefunden. Die Hypothese kann kurz folgendermassen ausgesprochen werden.

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Fry, I. Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 385 (1911).

[3]) II. Daselbst **76**, 385 und 398 (1911).

[4]) III. Daselbst **76**, 591 (1911).

[5]) IV. Daselbst **80**, 29 (1912).

Wenn A_1 und A_2 zwei Elektromere einer gegebenen Verbindung in phasotropischem Gleichgewicht darstellen, und d_1 und d_2 die Zahlen der diplexen Doppelbindungen und c_1 und c_2 die Zahlen der kontraplexen Doppelbindungen in A_1, bzw. A_2 sind, kann das Gleichgewicht $A_1 \rightleftarrows A_2$ zwei besondere Arten von Übergängen darbieten, die durch die Anzahl der in den beiden Elektromeren A_1 und A_2 enthaltenen diplexen und kontraplexen Doppelbindungen bestimmt sind. Z. B. wenn $c_1 = c_2$ und $d_1 = d_2$, bringt der Übergang $A_1 \rightleftarrows A_2$ weder Absorption, noch Fluorescenz hervor. Wenn aber $c_1 \neq c_2$ oder $d_1 \neq d_2$, sind zwei Arten (I und II) „kontraplex-diplexer Übergänge" möglich:

I. Art. Wenn $d_1 = c_2$ und $c_1 = d_2$, bringt der Übergang $A_1 \rightleftarrows A_2$ nur Absorption hervor.

II. Art. Wenn $d_1 \neq c_2$ oder $c_1 \neq d_2$, verursacht der Übergang $A_1 \rightleftarrows A_2$ die Absorption von Licht einer gewissen Frequenz und die Emission von Licht anderer Frequenz. Mit andern Worten, es wird Fluorescenz hervorgebracht.

Zum Zweck der Bezugnahme sind die Übergänge der ersten Art „Absorptionsübergänge", solche der zweiten Art „Fluorescenzübergänge" genannt worden.

Ausser auf die obige Hypothese deuten die experimentellen und theoretischen Daten der frühern Abhandlungen dieser Reihe und die hier anzugebenden Daten auf das Bestehen einer Regel. Diese Regel, eine lineare Beziehung ($y = sx + b$), enthält bestimmte Zahlen (x) entweder der Absorptions- oder der Fluorescenzübergänge, die in den Systemen phasotropischer Gleichgewichte der Elektromeren der Verbindungen vorkommen, und die Schwingungsfrequenzen (y) ihrer Absorptions-, bzw. Fluorescenzbanden. Mit andern Worten, die Schwingungsfrequenz (y) ist eine lineare Funktion der Anzahl Übergänge (x), die als Ursprung der Bande von der Frequenz (y) wirken. Diese Hypothese und Regel wird hiermit auf die Absorptionsspektra und dynamischen Formeln von Chlor-, Brom- und Jodbenzol ausgedehnt werden.

Purvis[1]) unternahm die Untersuchung der Absorptionsspektra von Chlor-, Brom- und Jodbenzol, um festzustellen, 1. die Natur der Absorption der strahlenden Energie und 2. wie weit der Ersatz eines Wasserstoffatoms des Benzols durch Chlor, Brom oder Jod die Art der Absorption beeinflusst, wenn sich die Verbindungen im Dampfzustand, in Alkohol gelöst oder in sehr dünner Schicht befanden. Die vorliegende Abhandlung wird sich auf die Erörterung des Einflusses des Ersatzes eines Wasserstoffatoms im Benzolmolekül durch die oben angegebenen

[1]) Trans. Chem. Soc. **99**, 811 (1911).

Halogene auf die Absorptionsspektra der Verbindungen in Lösung in Alkohol und in dünnen Schichten beschränken. Der Zweck dieser Abhandlung ist ein dreifacher:

1. Der Vergleich der Daten von Purvis mit denjenigen von Baly über die Schwingungsfrequenzen der Absorptionsbanden von Chlorbenzol, wenn es in Alkohol gelöst ist.

2. Der Vergleich und die Deutung der Unterschiede in den Werten der Schwingungsfrequenzen (nach Purvis) der Absorptionsbanden von Chlor- und von Brombenzol unter verschiedenen physikalischen Bedingungen, nämlich, a) wenn die Substanzen in Alkohol gelöst sind, und b) wenn sie in Gestalt sehr dünner Schichten vorliegen.

3. Die Angabe einer neuen Erklärung der nicht-selektiven Absorption von Jodbenzol.

Purvis[1]) fand, dass alkoholische Chlor- und Brombenzollösungen äquimolekularer Konzentrationen in gleichen Schichtdicken sieben breite diffuse Banden zeigen, die im Aussehen vergleichbar sind und in der Brombenzollösung etwas mehr nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums rücken. Purvis zeigte auf diese Weise, dass die frühern Untersuchungen von Baly und Collie[2]) und von Baly und Ewbank[3]) unvollständig waren, weil sie nicht die Lage aller sieben Banden dieser Verbindungen bestimmten. Später unternahm Baly[4]) wieder die Untersuchung der Absorptionsspektra von Chlorbenzol, und er fand sieben Banden, dieselbe Zahl, die vorher von Purvis festgestellt worden war. Die Lagen der Bandenköpfe, wie sie Purvis in Wellenlängenwerten (λ) bestimmt hat, sind in dieser Abhandlung in die entsprechenden Werte der Schwingungsfrequenzen ($1/\lambda$) umgewandelt worden. Dies wurde zur Erleichterung des Vergleichs mit den Balyschen Werten, die ursprünglich in Schwingungsfrequenzen angegeben worden sind, getan. Überdies ist es von Vorteil, alle Angaben in Schwingungsfrequenzen vor sich zu haben, da die von uns betrachtete Regel aussagt, dass die Schwingungsfrequenzen lineare Funktionen der Absorptionsübergänge sind.

Die folgende Tabelle 1 enthält die Schwingungsfrequenzen der Absorptionsbanden von Benzol, Chlorbenzol und Brombenzol in alkoholischer Lösung, und Chlor- und Brombenzol in sehr dünnen Schichten. Jodbenzol zeigt keine Absorptionsbanden.

---

[1]) Trans. Chem. Soc. **99**, 824 (1911).
[2]) Trans. Chem. Soc. **87**, 1332 (1905).
[3]) Trans. Chem. Soc. **87**, 1355 (1905).
[4]) Trans. Chem. Soc. **99**, 856 (1911).

Tabelle 1.

Zahl der Bande	$C_6H_5.H$ Lösung (*Baly*)	$C_6H_5.Cl$ Lösung (*Baly*)	$C_6H_5.Cl$ Lösung (*Purvis*)	$C_6H_5.Br$ Lösung (*Purvis*)	$C_6H_5.Cl$ Dünne Schichten (*Purvis*)	$C_6H_5.Br$ Dünne Schichten (*Purvis*)
Eins	3725	3682	3685	3679	3674	3670
Zwei	3765	3777	3781	3775	3772	3768
Drei	3830	3825	3814	3821	3818	3815
Vier	3915	3878	3880	3874	3871	3868
Fünf	4025	3920	3923	3917	3912	3909
Sechs	4110	3975	3984	3976	3974	3971
Sieben	4200	4072	4082	4073	4054	4049

Die Durchsicht der obigen Tabelle zeigt, dass Chlor- und Brombenzol, sowohl in alkoholischer Lösung als in dünnen Schichten dieselbe Anzahl von Absorptionsbanden aufweisen wie Benzol, nämlich sieben. Ferner sind die Gebiete der selektiven Absorption dieser Verbindungen nicht weit verschieden. Diese Tatsachen führen zu dem Schluss, dass die Absorptionsübergänge, die die Ursache der sieben Absorptionsbanden des Benzols darstellen, auf ähnliche Weise als Ursache der sieben Absorptionsbanden des Brom- und Chlorbenzols wirken. Daher wird es notwendig sein, dass wir, bevor wir den Ursprung der Absorptionsbanden von Chlor- und Brombenzol im einzelnen betrachten, die Beziehung zwischen den Schwingungsfrequenzen der sieben Banden des Benzols und der Anzahl der Absorptionsübergänge, die seine Elektromeren in den dynamischen Gleichgewichten darbieten, nochmals kurz wiedergeben.

In dem vollständigen Schema der dynamischen Gleichgewichte des Benzols (Fig. 1) sind 24 Absorptionsübergänge enthalten. Diese sind durch die Gruppen I bis VII und die Gruppen α, β, γ und δ in der folgenden Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.

$$\text{I}\begin{cases} A'-A-B-B' \\ A'-A-B-B'' \\ A''-A-B-B' \\ A''-A-B-B'' \end{cases} \quad \text{IV}\begin{cases} C'-C-D-D' \\ C''-C-D-D'' \end{cases} \quad \alpha\begin{cases} B'-C-C'' \\ B''-C-C'' \end{cases}$$

$$\text{V}\begin{cases} C''-C-D-E' \\ C''-C-D-E'' \end{cases} \quad \beta\{\, C'-C-C'' \quad \gamma\{\, D'-D-D''$$

$$\text{II}\begin{cases} A'-A-B-C' \\ A''-A-B-C' \end{cases} \quad \text{VI}\begin{cases} D''-E-F-F' \\ D''-E-F-F'' \end{cases} \quad \delta\begin{cases} D'-D-E' \\ D'-D-E'' \end{cases}$$

$$\text{III}\begin{cases} B'-C-D-D' \\ B''-C-D-D' \end{cases} \quad \text{VII}\begin{cases} E'-E-F-F' \\ E'-E-F-F'' \\ E''-E-F-F' \\ E''-E-F-F'' \end{cases}$$

Eine mathematische Beziehung zwischen verschiedenen Gruppen oder Anzahlen dieser Absorptionsübergänge und den Schwingungsfre-

quenzen der sieben Absorptionsbanden des Benzols wurde entwickelt mit Hilfe des rechtwinkligen Koordinatensystems und der Annahmen,

Fig. 1.

dass die Frequenz 3725 (Bande eins) eine Funktion zweier Absorptionsübergänge, während die höchste Frequenz 4200 (Bande sieben)

eine Funktion aller 24 Absorptionsübergänge ist. Wenn man die Frequenzen der Absorptionsbanden des Benzols auf der Y-Achse und die Anzahl den Absorptionsübergänge auf der X-Achse auftrug (Fig. 2), bestimmten die niedrigste Frequenz 3725 mit 2 Übergängen und die höchste Frequenz 4200 mit 24 Übergängen die Lage zweier Punkte, nämlich (3725, 2) und (4200, 24). Eine durch diese beiden Punkte gelegte Gerade schnitt, wie sich zeigte, die Abszissen der Schwingungsfrequenzen bei Punkten, deren entsprechende Werte auf der X-Achse (Absorptionsübergänge) praktisch gleich ganzen Zahlen waren.

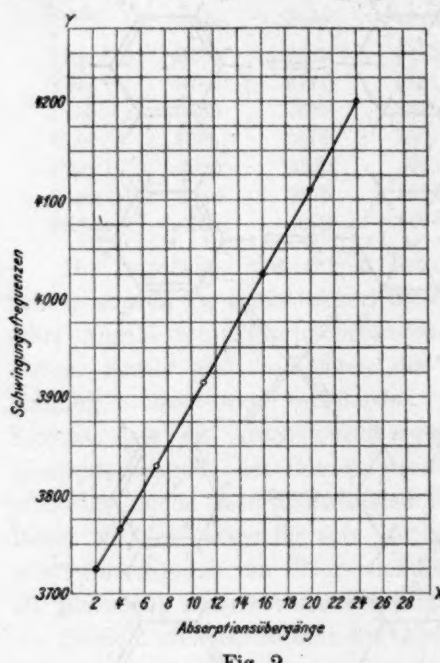


Fig. 2.

So wurde die Reihe der Zahlen der Übergänge bestimmt. In der folgenden Tabelle 3 enthält Kolonne A die theoretisch ermittelte Zahlenreihe der Absorptionsübergänge, die als Ursache der verschiedenen Absorptionsbanden des Benzols wirken, deren experimentell bestimmte Frequenzen in Kolonne B angegeben sind. Die Gleichung für die gerade Linie, $y = 21{\cdot}606\,x + 3679{\cdot}296$, die die Absorptionsübergänge (x) mit den Schwingungsfrequenzen (y) in Beziehung setzt, wurde durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf die entsprechenden Zahlen in den Kolonnen A und B abgeleitet. Durch Substitution der verschiedenen Zahlen der Kolonne A an Stelle von (x) in der obigen Gleichung sind entsprechende Werte für die Schwingungsfrequenzen berechnet worden, und diese sind in Kolonne C angegeben. Die abweichungen der berechneten von den experimentell bestimmten Frequenzen (Kolonne D) sind so gering (sie liegen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen), dass sie vollkommen die Annahme rechtfertigen, wonach die Schwingungsfrequenzen der Absorptionsbanden des Benzols lineare Funktionen der Zahlen der Absorptionsübergänge sind, die beziehentlich in den Systemen dynamischer Gleichgewichte seiner Elektromeren vorkommen. Ähnlich ist auch von den Frequenzen der Absorp-

tionsbanden des Naphtalins gezeigt worden, dass sie lineare Funktionen der Absorptionsübergänge der Naphtalinelektromeren im dynamischen Gleichgewicht sind. Daher ist die Annahme natürlich, dass die Frequenzen der Absorptionsbanden des Chlor- und Brombenzols ebenfalls lineare Funktionen der Absorptionsübergänge innerhalb der Systeme dynamischer Gleichgewichte ihrer Elektromeren seien.

Tabelle 3.

Benzol: $y = 21{\cdot}6063\,x + 3679{\cdot}296$.

A	*B*	*C*	*D*
2	3725	3722·509	+ 2·491
4	3765	3765·721	— 0·721
7	3830	3830·540	— 0·540
11	3915	3916·965	— 1·965
16	4025	4024·996	+ 0·004
20	4110	4111·421	— 1·421
24	4200	4197·847	+ 2·153

Bevor wir die Methode für die Ableitung der Zahlenreihen der Absorptionsübergänge auf Chlor- und Brombenzol ausdehnen, sei bemerkt, dass jede dieser Verbindungen ein monosubstituiertes Derivat des Benzols ist, und dass die Substituenten, Chlor und Brom, gesättigte Atome sind, ohne sowohl freie wie latente Valenzen, die mit den zentrischen Valenzen des Benzolkerns in Wechselwirkung treten könnten. Daher ist die weitere Annahme naheliegend, dass der Benzolkern im Chlor- und im Brombenzol die gleichen „zentrischen Umlagerungen" zu erfahren vermag[1]), die für das Benzol selbst charakteristisch sind. Demnach werden Chlor- und Brombenzol in dem Schema der dynamischen Gleichgewichte ihrer Elektromeren die gleiche Gesamtzahl von Absorptionsübergängen zeigen, die dem Benzol zukommt, und zwar 24. Daher wird das in Tabelle 2 und Fig. 1 angegebene Schema der Übergänge des Benzols in der folgenden Erörterung in gleicher Weise für Chlor- und Brombenzol gelten.

Absorptionsspektra von Chlorbenzol in alkoholischer Lösung.

In der folgenden Tabelle 4 sind die Schwingungsfrequenzen der Absorptionsbanden von Chlorbenzol in alkoholischer Lösung (wie sie getrennt von Baly und von Purvis bestimmt worden sind), und ihre entsprechenden, aufeinander folgenden Differenzen angegeben. Für die spätere Bezugnahme ist auch eine dritte Kolonne zugefügt, die die

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 402 (1911).

Schwingungsfrequenzen der Banden von Brombenzol und ihre aufeinander folgenden Differenzen enthält. Die Beobachtungen wurden an der in Alkohol gelösten Verbindung angestellt.

Tabelle 4.

Zahl der Bande	$C_6H_5.Cl$ (*Baly*)	Diff.	$C_6H_5.Cl$ (*Purvis*)	Diff.	$C_6H_5.Br$ (*Purvis*)	Diff.
Eins	3682		3685		3679	
		95		96		96
Zwei	3777		3781		3775	
		48		33		46
Drei	3825		3814		3821	
		53		66		53
Vier	3878		3880		3874	
		42		43		43
Fünf	3920		3923		3917	
		55		61		59
Sechs	3975		3984		3976	
		97		98		97
Sieben	4072		4082		4073	

Die Kolonnen der Differenzen zeigen, dass die grössten Abweichungen in den Frequenzen der Banden drei, sechs und sieben vorkommen. Diese Unterschiede sind derartig, dass sie einen kritischen Vergleich und eine Erörterung erlauben. Um die Daten von Baly mit denen von Purvis zu vergleichen, wird es notwendig sein, irgend eine Vergleichsbasis zu wählen. Unsere frühern Untersuchungen scheinen die Hypothese zu bestätigen, dass die Schwingungsfrequenzen der Absorptionsbanden einer organischen Verbindung lineare Funktionen der Zahlen der Absorptionsübergänge sind, die beziehentlich in den Systemen dynamischer Gleichgewichte ihrer Elektromotoren vorkommen. Daher bietet sich eine Vergleichsgrundlage in der Reihe ganzer Zahlen von Absorptionsübergängen, die Funktionen der Frequenzen der verschiedenen Absorptionsbanden des Chlorbenzols sind, dar. Diese Reihe von Zahlen kann für Chlorbenzol (in alkoholischer Lösung) bestimmt werden durch Verwendung des rechtwinkligen Koordinatensystems nach den Prinzipien und der Methode, die früher bei dem Studium der Absorptionsspektra und dynamischen Formeln des Benzols beschrieben worden sind.

Zunächst wird die Anwendung auf die Balyschen Daten über die Absorptionsspektra von Chlorbenzol in alkoholischer Lösung gemacht werden. In der folgenden Fig. 3 sind die Frequenzen auf der Y-Achse und die Absorptionsübergänge auf der X-Achse angegeben. Nach unserer Hypothese machen sich die gesamten 24 Absorptionsübergänge als Ursache der Bande von höchster Frequenz, nämlich 4072, geltend, daher der Punkt (4072, 24). Nun lässt sich nur eine einzige, durch diesen Punkt gehende Gerade finden, die die Abszissen von den Frequenzwerten (Y-Achse) aus, in Punkten schneidet, welchen auf der X-Achse (Absorptionsübergänge) annähernd ganzzahligen Werten ent-

sprechen. Diese gerade Linie geht durch die Punkte (4072, 24) und (3682, 8), die die Banden höchster, bzw. niedrigster Frequenz darstellen, und die Reihe ganzer Zahlen von Absorptionsübergängen, die die linearen Funktionen der Frequenzen der sieben Banden des Chlorbenzols sind, ergeben sich so zu 8, 12, 14, 16, 18, 20, 24. Die Linie, welche diese Zahlen mit den entsprechenden Frequenzen in Beziehung setzt, zeigt Fig. 3. Es ist eine annähernd gerade Linie. Es ist wichtig, festzustellen, dass nach unserer Hypothese diese Linie absolut gerade sein sollte, vorausgesetzt, dass die Daten über die Schwingungsfrequenzen, wie sie von Baly bestimmt worden sind, absolut richtig sind. Sei dem, wie ihm wolle, so sind die Abweichungen von der geraden Linie so gering, dass die Reihe ganzer Zahlen hier vorläufig zu Zwecken des Vergleichs in ihrer Beziehung zu den Balyschen Daten für Chlorbenzol in alkoholischer Lösung angenommen werden soll. Wenn anderseits die von Purvis bestimmten Werte der Schwingungsfrequenzen in gleichem Masse annähernd richtig sind wie die Angaben von Baly, sollten sie ebenfalls zu der gleichen Reihe ganzer Zahlen von Absorptionsübergängen in Beziehung stehen. Daher folgt naturgemäss eine Anwendung der Hypothese auf die Angaben von Purvis.

In der folgenden Fig. 4 sind die Frequenzen der Absorptionsbanden

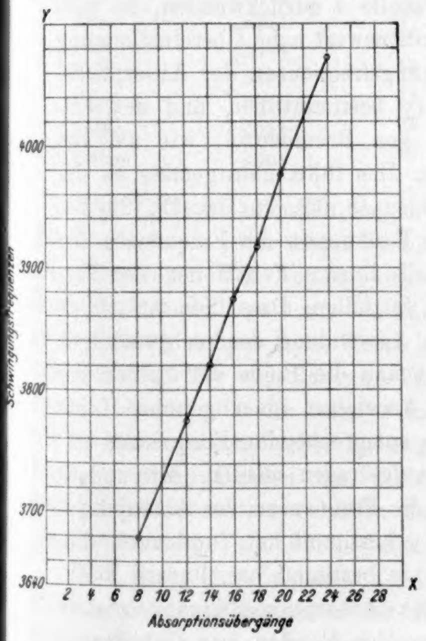


Fig. 3.

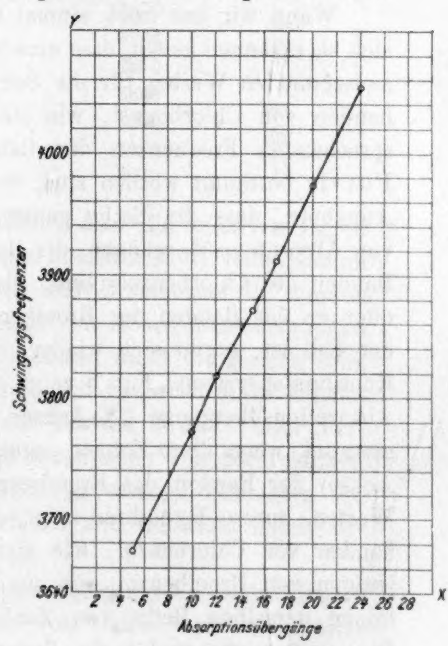


Fig. 4.

von Chlorbenzol in alkoholischer Lösung, wie sie Purvis bestimmt hat, auf der Y-Achse angegeben, die Absorptionsübergänge auf der X-Achse. Bande 7 von höchster Frequenz, 4082, mit 24 Absorptionsübergängen legt Punkt (4082, 24) fest. Nun lässt sich in diesem Falle keine durch diesen Punkt gehende gerade Linie finden, die die Abszissen von den Frequenzwerten (Y-Achse) in Punkten mit entsprechenden annähernd ganzzahligen Werten auf der X-Achse (Absorptionsübergänge) schneidet. Wenn ferner die Reihe ganzer Zahlen, die mit den Balyschen Daten in Beziehung stehen, auf die Purvisschen Daten angewendet wird, ist die Linie, welche diese ganzen Zahlen mit den entsprechenden Frequenzen in Beziehung setzt, keine Gerade (siehe Fig. 4). Daher sind im Sinne unserer Hypothese die Frequenzwerte der Absorptionsbanden des Chlorbenzols in alkoholischer Lösung, wie sie Purvis bestimmt hat, nicht so genau wie die entsprechenden, von Baly ermittelten Zahlen. Weitere Anzeichen für die teilweise Ungenauigkeit der Zahlen von Purvis für Chlorbenzol zeigen sich, wenn seine Angaben über Brombenzol in alkoholischer Lösung mit den Balyschen Angaben über Chlorbenzol verglichen werden.

Absorptionsspektra von Brombenzol in alkoholischer Lösung.

Wenn wir uns noch einmal zu Tabelle 4 zurückwenden, so wird sich zu erkennen geben, dass eine bemerkenswert nahe Übereinstimmung zwischen den Werten für die Schwingungsfrequenzen der Absorptionsbanden von Chlorbenzol, wie sie Baly bestimmt hat, und den entsprechenden Frequenzen der Banden von Brombenzol, wie sie von Purvis bestimmt worden sind, besteht. Das führt naturgemäss zu der Annahme, dass die Reihe ganzer Zahlen (8, 12, 14, 16, 18, 20, 24) von Absorptionsübergängen, die lineare Funktionen der Frequenzen der Banden des Chlorbenzols sind, gleichfalls lineare Funktionen der Frequenzen der Banden des Brombenzols darstellen. Dass dies tatsächlich der Fall ist, ergibt sich wieder durch Anwendung des rechtwinkligen Koordinatensystems. Fig. 5 zeigt, wie genau die Reihe der Zahlen der Absorptionsübergänge (X-Achse) das Ausziehen einer geraden Linie gestattet, wenn diese Zahlen gegen die entsprechenden Frequenzen (Y-Achse) der Banden des Brombenzols aufgetragen werden. Mit andern Worten, unsere Hypothese zeigt, dass die Frequenzen der Absorptionsbanden von Chlorbenzol, wie sie Baly bestimmt hat, und auch diejenigen von Brombenzol, wie sie Purvis bestimmt hat, lineare Funktionen derselben Reihe von Zahlen von Absorptionsübergängen sind. Dies trifft nicht zu für die Frequenzen der Banden von Chlorbenzol

nach den Bestimmungen von Purvis. Daher können sie nicht von gleicher verhältnismässiger Genauigkeit sein, wie die entsprechenden Bestimmungen von Baly. Ein strengerer mathematischer Vergleich aller in Betracht kommenden Daten wird angestellt werden, sobald die Werte für die Schwingungsfrequenzen der Absorptionsbanden des Chlor- und Brombenzols in dünnen Schichten erörtert worden sind.

Absorptionsspektra von Chlor- und Brombenzol in dünnen Schichten.

Purvis hat gefunden, dass sehr dünne Schichten dieser beiden Stoffe sieben breite diffuse Banden aufweisen, die von vergleichbarem Aussehen sind und den Lösungsbanden ähneln, aber sie sind mehr nach den weniger brechbaren Gebieten verschoben. Die Banden der Brombenzolschichten sind auch stärker nach dem weniger brechbaren Gebiet verschoben, als diejenigen der Chlorbenzolschichten. Die Frequenzen der Banden dieser Verbindungen und ihre entsprechenden aufeinander folgenden Differenzen sind in der folgenden Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5.

Zahl der Bande	$C_6H_5 . Cl$		$C_6H_5 . Br$	
Eins	3674		3670	
Zwei	3772	98	3768	98
Drei	3818	46	3815	47
Vier	3871	53	3868	53
Fünf	3912	41	3909	41
Sechs	3974	62	3971	62
Sieben	4054	80	4049	78

Die Differenzkolonnen zeigen deutlich, dass die relativen Lagen der Bandenköpfe jeder dieser Verbindungen identisch sind. Daher sollten die Frequenzen der Banden von Chlor- und Brombenzol in dünnen Schichten ebenfalls zu derselben Zahlenreihe von Absorptionsübergängen in Beziehung stehen. Diese Reihe kann indessen nicht die gleiche sein, wie diejenige für die Banden von Chlor- und Brombenzol in alkoholischer Lösung, da die relative Lage der Banden 6 und 7 der Verbindungen in alkoholischer Lösung ganz verschieden von der relativen Lage derselben Banden der Verbindungen in dünnen Schichten ist. Der Höchstunterschied zwischen der sechsten und siebenten Bande beträgt im erstern Falle 98 im letztern 80.

Die Reihe der Zahlen von Absorptionsübergängen, welche lineare Funktionen der Frequenzen der Banden von Chlor- und von Brombenzol in dünner Schicht sind, lässt sich nach der Methode bestimmen,

die für diese Verbindungen, wenn sie sich in alkoholischer Lösung befinden, beschrieben worden ist. In der folgenden Fig. 6 sind die Frequenzen der Banden des Chlorbenzols auf der Y-Achse, die Absorptionsübergänge auf der X-Achse angegeben. Bande 7, Frequenz 4054, mit 24 Übergängen, bestimmt den Punkt (4054, 24). Durch diesen lässt sich nur eine Linie legen, die die Abszissen von den Frequenzwerten

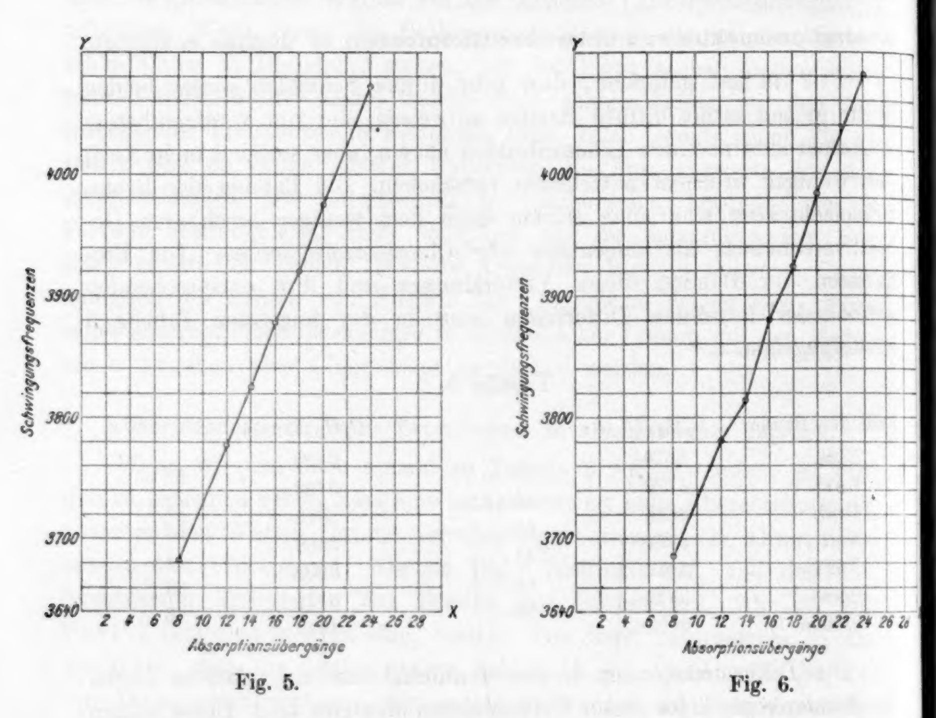


Fig. 5. Fig. 6.

(Y-Achse) aus in Punkten schneidet, denen auf der X-Achse (Absorptionsübergänge) ganzzahlige Werte entsprechen. Diese Linie legt die Übergänge (5, 11, 12, 15, 17, 20, 24) fest, die Funktionen der Frequenzen der entsprechenden Banden (eins bis sieben) von Chlorbenzol in dünnen Schichten sind. Die gleiche Reihe ganzer Zahlen gilt auch für die Frequenzen der Banden von Brombenzol in dünnen Schichten, da die relativen Lagen der Bandenköpfe von Chlor- und Brombenzol identisch sind.

Ein strengerer mathematischer Vergleich aller in dieser Abhandlung betrachteten Daten wird hiermit in den folgenden Tabellen 6 bis inkl. 10 gegeben.

Tabelle 6.

Chlorbenzol (in Alkohol). $y = 24{\cdot}4166x + 3484{\cdot}905$.

A	*B* (*Baly*)	*C*	*D*
8	3682	3680·237	+ 1·763
12	3777	3777·904	— 0·904
14	3825	3826·737	— 1·737
16	3878	3875·570	+ 2·430
18	3920	3924·403	— 4·403
20	3975	3973·237	+ 1·763
24	4072	4070·903	+ 1·097

Tabelle 7.

Chlorbenzol (in Alkohol). $y = 24{\cdot}9806x + 3478{\cdot}738$.

A	*B* (*Purvis*)	*C*	*D*
8	3685	3678·583	+ 6·417
12	3781	3778·505	+ 2·495
14	3814	3828·466	— 14·466
16	3880	3878·428	+ 1·572
18	3923	3928·389	— 5·389
20	3984	3978·350	+ 5·650
24	4082	4078·272	+ 3·728

Tabelle 8.

Brombenzol (in Alkohol). $y = 24{\cdot}6904x + 3478{\cdot}524$.

A	*B* (*Purvis*)	*C*	*D*
8	3679	3676·047	+ 2·953
12	3775	3774·809	+ 0·191
14	3821	3824·189	— 3·189
16	3874	3873·570	+ 0·430
18	3917	3922·951	— 5·951
20	3976	3972·332	+ 3·668
24	4073	4071·093	+ 1·907

Tabelle 9.

Chlorbenzol (in dünnen Schichten). $y = 19{\cdot}9717x + 3573{\cdot}986$.

A	*B* (*Purvis*)	*C*	*D*
5	3674	3673·844	+ 0·156
10	3772	3773·705	— 1·705
12	3818	3813·646	+ 4·354
15	3871	3873·561	— 2·561
17	3912	3913·505	— 1·505
20	3974	3973·420	+ 0·580
24	4054	4053·307	+ 0·693

Tabelle 10.

Brombenzol (in dünnen Schichten). $y = 19{\cdot}9548x + 3570{\cdot}665$.

A	B (*Purvis*)	C	D
5	3670	3670·439	— 0·439
10	3768	3770·213	— 2·213
12	3815	3810·122	+ 4·878
15	3868	3869·987	— 1·987
17	3909	3909·896	— 0·896
20	3971	3969·761	+ 1·239
24	4049	4049·580	— 0·580

In jeder der obigen Tabellen (6—10) enthält Spalte A die theoretisch bestimmte Reihe ganzer Zahlen von Absorptionsübergängen, die als Ursache der entsprechenden, in Spalte B angegebenen Schwingungsfrequenzen wirken. Die Gleichung der Geraden für jede Zahlentabelle drückt die Beziehung zwischen der Zahl der Absorptionsübergänge (x) und der entsprechenden Schwingungsfrequenz (y) aus. In jedem Falle wurde die Gleichung durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf die theoretisch bestimmten Zahlen der Absorptionsübergänge (x) in Spalte A und die experimentell bestimmten Frequenzen (y) in Spalte B abgeleitet. Mittels dieser Gleichungen sind Werte für die Schwingungsfrequenzen berechnet worden, und sie sind in Spalte C angegeben. Die Abweichungen der berechneten von den experimentell bestimmten Frequenzen (d. h. $B - C$) finden sich in Spalte D.

Es wird ersichtlich sein, dass mit einigen Ausnahmen die Abweichungen eine bemerkenswert nahe Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Frequenzen erkennen lassen. Ferner ergibt sich eine kritische Prüfung sowohl der Gültigkeit der Regel, dass die Frequenzen lineare Funktionen der Zahlen der Absorptionsübergänge sind, als auch der Genauigkeit der in Frage kommenden Daten aus der Berechnung der Werte des „wahrscheinlichen Fehlers" durch Anwendung der Peterschen Formel auf jede der Spalten der Abweichungen in den obigen Tabellen 6—10. Natürlich ist mit dem Ausdruck „wahrscheinlicher Fehler" nicht gemeint, dass dieser Fehler wahrscheinlicher ist als irgend ein anderer. Der Ausdruck bedeutet, dass in den folgenden Beobachtungen die Wahrscheinlichkeit, einen Fehler zu begehen, der grösser ist als der wahrscheinliche Fehler, ebenso gross ist, wie die Wahrscheinlichkeit, einen Fehler zu begehen, der kleiner ist als der wahrscheinliche. Daher wird die Bestimmung des wahrscheinlichen Fehlers für jede der obigen Zahlentabellen einen numerischen Wert angeben, der den Genauigkeitsgrad der verschiedenen

Zahlengruppen in den obigen Tabellen darstellt, und der auch als eine Probe für die Gültigkeit der Regel dient. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Anwendung der Peterschen Formel für den wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Beobachtung $r = 0{\cdot}8453 \frac{\Sigma v}{n(n-1)}$; Σv = Summe der Abweichungen für jede Zahlengruppe, n = Zahl der Frequenzmessungen, nämlich 7, in jeder Zahlentabelle.

	Σv	r
Tabelle 6. Chlorbenzol in Alkohol (*Baly*)	14·0970	1·838
„ 7. „ „ „ (*Purvis*)	39·7169	5·179
„ 8. Brombenzol „ „ „	18·2894	2·385
„ 9. Chlorbenzol in dünnen Schichten (*Purvis*)	11·5537	1·507
„ 10. Brombenzol „ „ „ „	12·2316	1·595

Ein Vergleich der Werte in der obigen Tabelle zeigt, dass der wahrscheinliche Fehler einer einzelnen Beobachtung für jede Zahlentabelle (ausgenommen Tabelle 7, Chlorbenzol in Alkohol nach Purvis) praktisch innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt. Daher können die folgenden Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Die Schwingungsfrequenzen der Absorptionsbanden von Chlor- und von Brombenzol, in alkoholischer Lösung oder in dünnen Schichten, sind lineare Funktionen einer entsprechenden Reihe von ganzen Zahlen. Im Sinne unserer Hypothese stellt die ganze Zahl, die zu einer gegebenen Frequenz in Beziehung steht, die Anzahl der Absorptionsübergänge dar, die den Ursprung der Bande der gegebenen Frequenzen bilden.

2. Eine Reihe von Zahlen von Absorptionsübergängen gilt in gleicher Weise für die Daten für Chlorbenzol (Baly) und von Brombenzol (Purvis), wenn die Beobachtungen mit den Verbindungen in alkoholischer Lösung angestellt wurden.

3. Eine andere Reihe von Zahlen von Absorptionsübergängen gilt in gleicher Weise für die Daten von Purvis für Chlorbenzol und für Brombenzol, wenn Beobachtungen an den reinen Stoffen in dünner Schicht angestellt wurden.

4. Die wahrscheinlichen Fehler bei den Beobachtungen mit den Substanzen in dünnen Schichten sind nicht nur weniger verschieden, sondern sie sind auch kleiner als die entsprechenden wahrscheinlichen Fehler bei den Beobachtungen an den Substanzen in alkoholischer Lösung.

5. Die Möglichkeit, die Frequenzen der Absorptionsbanden einer Verbindung als lineare Funktionen einer Reihe ganzer

Zahlen darzustellen, bietet ein Mittel zur Feststellung der relativen Genauigkeit der Beobachtungen. Zum Beispiel passen sich die Daten von Purvis für Chlorbenzol in alkoholischer Lösung (Tabelle 7) dieser Bedingung nicht an, wie aus Fig. 4 deutlich ersichtlich ist. Ferner hat der wahrscheinliche Fehler für diese Gruppe von Beobachtungen einen unverhältnismässig hohen Wert gegenüber den wahrscheinlichen Fehlern der andern Zahlentabellen, und er deutet daher auf grössere Fehler in den Bestimmungen der Frequenzen der Absorptionsbanden von Chlorbenzol als in den andern in Rede stehenden Daten.

Der Ursprung der Absorptionsbanden.

Es bleibt jetzt noch die Betrachtung der Möglichkeit, jede der sieben Absorptionsbanden des Chlor- und des Brombenzols mit ihrer wahrscheinlichen Quelle in Beziehung zu setzen. Mit andern Worten, im Sinne unserer Hypothese verdankt jede Absorptionsbande ihren Ursprung der Existenz gewisser Zahlen und Gruppen von Absorptionsübergängen. Die Gruppen von Absorptionsübergängen, die dem Benzol, Chlorbenzol und Brombenzol gemeinsam sind, sind in Tabelle 2 angegeben worden, und die Grundsätze, nach denen die Banden mit ihrer wahrscheinlichen Quelle in Beziehung gesetzt wurden, haben in frühern Abhandlungen[1]) eingehende Erörterung gefunden, aber zur Illustration und zum Vergleich soll das Schema, wie es ursprünglich für die sieben Banden in den Absorptionsspektren von Benzol in alkoholischer Lösung vorgeschlagen wurde, hier kurz angegeben werden.

Es sind drei verschiedene Reihen von Zahlen von Absorptionsübergängen bestimmt worden, nämlich die Reihe (2, 4, 7, 11, 16, 20, 24) für Benzol in alkoholischer Lösung, die Reihe (8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 24) für Chlor- oder Brombenzol in alkoholischer Lösung und die Reihe (5, 10, 12, 15, 17, 20, 24) für Chlor- oder Brombenzol in dünnen Schichten. Dementsprechend verkörpern die drei verschiedenen, in den folgenden Tabellen 11, 12 und 13 wiedergegebenen Schemata die möglichen Anordnungen der verschiedenen Gruppen von Absorptionsübergängen, die als Ursprung der entsprechenden Absorptionsbanden in Wirksamkeit treten können. Die Bezeichnungsweise ist die gleiche wie in den frühern Abhandlungen; z. B. bedeutet das Symbol IV_2 die beiden Absorptionsübergänge der Gruppen IV, nämlich $C' \rightleftarrows C \rightleftarrows D \rightleftarrows D'$ und $C'' \rightleftarrows C \rightleftarrows D \rightleftarrows D''$ (siehe Fig. 1 und Tabelle 2).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 411 (1911).

Tabelle 11.

Benzol in alkoholischer Lösung.

Bande	Ursprung	Anzahl der Absorptionsübergänge
ins	IV_2	2
wei	$IV_2 + (III_2 \text{ oder } V_2)$	4
rei	$IV_2 + III_2 + V_2 + (\beta_1 \text{ oder } \gamma_1)$	7
ier	$IV_2 + III_2 + V_2 + (\beta_1 \text{ oder } \gamma_1) + (II_2 \text{ oder } VI_2) + (\alpha_2 \text{ oder } \delta_2)$	11
ünf	$IV_2 + III_2 + V_2 + \beta_1 + \gamma_1 + II_2 + VI_2 + \alpha_2 + \delta_2$	16
echs	$IV_2 + III_2 + V_2 + \beta_1 + \gamma_1 + II_2 + VI_2 + \alpha_2 + \delta_2 + (I_4 \text{ oder } VII_4)$	20
ieben	$IV_2 + III_2 + V_2 + \beta_1 + \gamma_1 + II_2 + VI_2 + \alpha_2 + \delta_2 + I_4 + VII_4$	24

Tabelle 12.

Chlorbenzol und Brombenzol in alkoholischer Lösung.

Bande	Ursprung	Anzahl der Absorptionsübergänge
ins	$IV_2 + \alpha_2 + \beta_1 + \gamma_1 + \delta_2$	8
wei	$IV_2 + \alpha_2 + \beta_1 + \gamma_1 + \delta_2 + (I_4 \text{ oder } VII_4)$	12
rei	$IV_2 + \alpha_2 + \beta_1 + \gamma_1 + \delta_2 + (I_4 \text{ oder } VII_4) + (II_2 \text{ oder } VI_2)$	14
ier	$IV_2 + \alpha_2 + \beta_1 + \gamma_1 + \delta_2 + (I_4 \text{ oder } VII_4) + (II_2 \text{ oder } VI_2) + (III_2 \text{ oder } V_2)$	16
ünf	$IV_2 + \alpha_2 + \beta_1 + \gamma_1 + \delta_2 + (I_4 \text{ oder } VII_4) + (II_2 \text{ oder } VI_2) + III_2 + V_2$	18
echs	$IV_2 + \alpha_2 + \beta_1 + \gamma_1 + \delta_2 + (I_4 \text{ oder } VII_4) + II_2 + VI_2 + III_2 + V_2$	20
ieben	$IV_2 + \alpha_2 + \beta_1 + \gamma_1 + \delta_2 + I_4 + VII_4 + II_2 + VI_2 + III_2 + V_2$	24

Tabelle 13.

Chlorbenzol und Brombenzol in dünnen Schichten.

Bande	Ursprung	Anzahl der Absorptionsübergänge
ins	$IV_2 + \{(\alpha_2 + \beta_1) \text{ oder } (\gamma_1 + \delta_2)\}$	5
wei	$IV_2 + \{(\alpha_2 + \beta_1) \text{ oder } (\gamma_1 + \delta_2)\} + (\beta_1 \text{ oder } \gamma_1) + (I_4 \text{ oder } VII_4)$	10
rei	$IV_2 + \{(\alpha_2 + \beta_1) \text{ oder } (\gamma_1 + \delta_2)\} + (\beta_1 \text{ oder } \gamma_1) + (I_4 \text{ oder } VII_4) + (II_2 \text{ oder } VI_2)$	12
ier	$IV_2 + \alpha_2 + \delta_2 + (\beta_1 \text{ oder } \gamma_1) + (I_4 \text{ oder } VII_4) + (II_2 \text{ oder } VI_2) + (III_2 \text{ oder } V_2)$	15
ünf	$IV_2 + \alpha_2 + \delta_2 + (\beta_1 \text{ oder } \gamma_1) + (I_4 \text{ oder } VII_4) + (II_2 \text{ oder } VI_2) + III_2 + V_2$	17
echs	$IV_2 + \alpha_2 + \delta_2 + \beta_1 + \gamma_1 + (I_4 \text{ oder } VII_4) + II_2 + VI_2 + III_2 + V_2$	20
ieben	$IV_2 + \alpha_2 + \delta_2 + \beta_1 + \gamma_1 + I_4 + VII_4 + II_2 + VI_2 + III_2 + V_2$	24

Beim Vergleich der obigen Schemata wird sich zeigen, dass die Absorptionsübergänge der Gruppe IV die zentrischen Elektromeren *C* und *D* umfassen (siehe Fig. 1), die gewissermassen den Kern des vollständigen Systems dynamischer Gleichgewichte der Elektromeren des Benzols, Chlorbenzols und Brombenzols darstellen. Die andern Gruppen von Übergängen werden nacheinander und insgesamt einbezogen und ergeben dabei in natürlicher Folge die Reihe von sieben ganzen Zahlen, welche lineare Funktionen der Schwingungsfrequenzen der sieben Banden sind, und die wahrscheinlich die Zahl der spezifisch angegebenen Ab-

sorptionsübergänge darstellen können, welche bei der Hervorbringung der entsprechenden Absorptionsbande involviert sind.

Es ist auch bemerkt worden, dass die Reihe von Zahlen von Übergängen, die zu den Absorptionsbanden von Chlor- und Brombenzol in alkoholischer Lösung in Beziehung stehen, nicht identisch ist mit der Reihe von Zahlen von Übergängen, welche zu den Absorptionsbanden dieser Verbindungen in dünnen Schichten in Zusammenhang stehen. Die Erklärung dieses Unterschieds kann in der Auffassung gefunden werden, dass in Lösung die Moleküle der aufgelösten Verbindung nicht so eng zusammengedrängt sein können wie in dünnen Schichten der reinen Substanz. Infolge dessen sind die relativen Lagen der Elektromeren der Verbindung verschieden, und dies wiederum kann zu verschiedenen Anordnungen der verschiedenen Gruppen der Elektromeren führen, so dass eine Reihe von Gruppen von Übergängen als Ursprung der Banden der gelösten Verbindung in Wirksamkeit treten wird, während eine andere Reihe von Gruppen von Absorptionsübergängen den Ursprung der Banden der Verbindung in reinem Zustand, d. i. in dünnen Schichten, bestimmen wird.

Die nichtselektive Absorption von Jodbenzol.

Die Absorptionsspektra von Jodbenzol sind von Pauer[1]) untersucht worden, der keine Banden fand. Purvis[2]) untersuchte ebenfalls die Absorptionsspektra von alkoholischen Jodbenzollösungen verschiedener Konzentration und von dünnen Schichten der reinen Substanz. In beiden Fällen wurden keine Banden gefunden, während die entsprechenden einfach substituierten Derivate des Benzols, das Chlorbenzol und das Brombenzol, sieben Banden aufwiesen. Dieses abnorme Verhalten des Jodbenzols erfordert eine Erklärung.

Purvis hat die Erklärung vorgeschlagen, dass „das schwere Jodatom die beherrschende Kraft ist, und es dämpft und verrückt die Bewegungen der Atome des Benzolkerns sowohl wie der Alkylseitenketten, so dass die rhythmischen Schwingungen oder Vibrationen vernichtet werden, und keine selektive Absorption möglich ist.“ Es ist zweifellos wahr, dass die Masse, die innewohnenden Eigentümlichkeiten, die Orientierung der Atome des Benzolkerns und seiner Substituenten und die physikalischen Bedingungen des vibrierenden Systems bei der Bestimmung der Natur der Absorptionsspektra mitwirken mögen, aber die allgemeine Hypothese von Purvis und seine Erklärung der nichtselektiven Ab-

[1]) Wied. Ann. **61**, 363 (1897).
[2]) Trans. Chem. Soc. **99**, 2368 (1911).

sorption des Jodbenzols und seiner Abkömmlinge müssen als unzureichend erachtet werden, aus den folgenden Gründen:

1. Purvis definiert nicht die Natur oder Art der rhythmischen Schwingungen oder Vibrationen der sogenannten „Oscillationszentren"[1]).

2. Die Annahme, dass das Gewicht des Jodatoms im Jodbenzol die Bewegungen der Atome des Benzolkerns dämpft und verrückt und dadurch die selektive Absorption verhindert, ist willkürlich, da sie eine andere, gleich wahrscheinliche Möglichkeit nicht in Betracht zieht, dass nämlich die Gewichte der Atome Chlor und Brom, welche ein Wasserstoffatom des Benzols ersetzen, gleichfalls die Bewegungen der Atome des Benzolkerns zu dämpfen und zu verrücken vermögen, und dadurch die selektive Absorption entweder verändern oder verhindern können. Dies trifft indessen nicht zu, da Chlor- und Brombenzol je sieben Absorptionsbanden zeigen, dieselbe Anzahl, die das Benzol aufweist. Ein Blick auf die folgende Zusammenstellung wird die Bedeutung dieser Ausstellungen noch deutlicher hervortreten lassen.

A	*B*	*C*
$C_6H_5 . H$	H = 1·008	—
$C_6H_5 . Cl$	Cl = 35·45	35·45 : 1·008 = 35·17
$C_6H_5 . Br$	Br = 79·92	79·92 : 35·45 = 2·25
$C_6H_5 . J$	J = 126·92	126·92 : 79·92 = 1·58

Spalte *A* enthält die Formeln der betrachteten Verbindungen. Spalte *B* gibt die Atomgewichte der Substituenten, die ein Wasserstoffatom des Benzols ersetzen, wobei das Benzol seinerseits als Phenylhydrid, ein monosubstituiertes Derivat, betrachtet wird. Spalte *C* gibt Unterlagen, die zeigen, dass das Chloratom, das ein Wasserstoffatom ersetzt, 35·17 mal so schwer ist, wie das ersetzte Wasserstoffatom des Benzols. Trotz dieses sehr grossen Unterschieds im Verhältnis der Gewichte der Substituenten Chlor und Wasserstoff, zeigt das Chlorbenzol dieselbe Anzahl von Absorptionsbanden wie das Phenylhydrid oder Benzol. Ferner ist das Bromatom, von dem man annehmen kann, dass es das Chloratom ersetzt, 2·25 mal so schwer als das ersetzte Chloratom, und dennoch weist die entstehende Verbindung, das Brombenzol, sieben Absorptionsbanden auf. Schliesslich ist das Jodatom, das das Bromatom ersetzt, nur 1·58 mal so schwer als letzteres, aber das Jodbenzol zeigt keine Absorptionsbanden. Daher sollte im Hinblick auf diese abnehmenden Verhältnisse der Gewichte der Substituenten Wasserstoff, Chlor Brom und Jod die nichtselektive Absorption des Jodbenzols nicht dem

[1]) Trans. Chem. Soc. **101**, 1821 (1912).

Gewicht des Jodatoms zugeschrieben werden. Wie ist dann die nichtselektive Absorption des Jodbenzols zu erklären?

Unsere Hypothese hat selektive Absorption durch das Bestehen bestimmt beschriebener Umlagerungen von Valenzen innerhalb der elektronischen Formeln der dynamischen Gleichgewichten unterliegenden Verbindung erklärt. Diesen Umlagerungen, kontraplex-diplexen Übergängen oder Absorptionsübergängen, muss auf irgend eine bestimmte Weise entgegengewirkt werden, wenn die selektive Absorption der Verbindung verhindert werden soll. Wenn daher Chlor- und Brombenzol je sieben Absorptionsbanden zeigen, Jodbenzol deren aber keine, so muss geschlossen werden, dass das Chlor- und Bromatom im Chlor-, bzw. Brombenzol das Auftreten von Absorptionsübergängen nicht stört, dass aber das Jodatom im Jodbenzol (oder seinen Derivaten) auf irgend eine Weise das Auftreten von Absorptionsübergängen verhindert. Nun ist gezeigt worden, dass das Bestehen von Absorptionsübergängen von Umlagerungen der zentrischen Valenzen des Kerns abhängt. Demnach muss die nichtselektive Absorption des Jodbenzols von der Aufhebung oder Verhinderung der „zentrischen Umlagerungen" der Benzolkerne durch das substituierte Jodatom herrühren.

Warum hemmt das substituierte Chlor- und Bromatom in Chlor- und Brombenzol nicht die zentrischen Umlagerungen und verhindert dadurch nicht das Auftreten der Absorptionsübergänge und die daraus folgende selektive Absorption dieser Verbindungen? Die Antwort auf diese Frage kann in der besondern chemischen Natur der Substituenten Chlor, Brom und Jod gefunden werden. In Chlor- und Brombenzol sind die Substituenten vollkommen gesättigt, d. h. sie bilden keine Additionsverbindungen durch die Vermittlung des Chlor- oder Bromatoms. Anderseits ist das Jodatom im Jodbenzol ungesättigt, da es sich direkt mit Chlor verbindet unter Bildung von Phenyljodidchlorid nach der Gleichung:

$$C_6H_5J + Cl_2 \rightarrow C_6H_5JCl_2$$ [1]).

Die Existenz der (von Willgerodt und V. Meyer entdeckten und untersuchten) Verbindungen Jodosobenzol, C_6H_5JO und Jodobenzol, $C_6H_5JO_2$ liefert weitere Hinweise auf den ungesättigten Zustand des Jodatoms im Jodbenzol. Die entsprechenden Abkömmlinge von Chlor- und Brombenzol sind unbekannt.

Die Art, auf welche das ungesättigte Jodatom die zentrischen Umlagerungen des Benzolkerns verhindert, kann klar gemacht werden, in-

[1]) Willgerodt Journ. f. prakt. Chemie [2] **33**, 155 (1844).

dem man zuerst die Strukturformeln der Verbindungen Phenyljodidchlorid, Jodosobenzol und Jodobenzol, nämlich:

$$C_6H_5-J\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix}\;;\quad C_6H_5-J=O;\quad C_6H_5-J\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$$

betrachtet.

Im Jodbenzol ist das Jod einwertig, im Phenyljodidchlorid und Jodosobenzol dreiwertig, im Jodobenzol fünfwertig. In der Überjodsäure, deren Struktur durch:

$$H-O-J\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ =O\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$$

dargestellt wird, beträgt die maximale Wertigkeit des Jods sieben. Daher kann geschlossen werden, dass das ungesättigte Jodatom im Jodbenzol zwei, vier und möglicherweise sechs freie oder potentielle Valenzen besitzen mag, die sich folgendermassen darstellen lassen:

$$C_6H_5-J=;\quad C_6H_5-J\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup\\ \diagdown\!\!\diagdown\end{matrix};\quad C_6H_5-J\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup\\ =\\ \diagdown\!\!\diagdown\end{matrix}.$$

Diese Eigentümlichkeit gewisser Atome, eine Fähigkeit zur Erhöhung ihres Sättigungsgrads zu entfalten, ist wohlbekannt, und allgemein offenbaren sich diese Zustandsvalenzen in Paaren oder werden gewissermassen paarweise ins Spiel gerufen. Ferner sind die beiden Valenzen eines solchen Paares von entgegengesetztem Vorzeichen oder entgegengesetzter Polarität. Z. B. ändert in der Reaktion:

$$NH_3+HCl\rightarrow NH_4Cl$$

das Stickstoffatom seine Wertigkeit von drei in fünf, d. h. die Wertigkeit wird um zwei erhöht. Im Sinne des elektronischen Begriffs der positiven und negativen Wertigkeit stellt sich diese Reaktion folgendermassen dar:

$$NH_3=NH_3\overset{-}{\underset{+}{=}}$$

$$NH_3\overset{-}{\underset{+}{=}}+H\overset{+\,-}{-\!-}Cl=H_3N\begin{matrix}\overset{-\,+}{\diagup} H\\ \underset{+\,-}{\diagdown} Cl\end{matrix}.$$

In analoger Weise vermehrt das Jodatom im Jodbenzol seine Wertigkeit um zwei, wenn es sich mit Chlor verbindet, und zwar:

$$C_6H_5-J=C_6H_5-J\overset{-}{\underset{+}{=}}$$

$$C_6H_5-J\overset{-}{\underset{+}{=}}+Cl\overset{+\,-}{-\!-}Cl=C_6H_5-J\begin{matrix}\overset{-\,+}{\diagup} Cl\\ \underset{+\,-}{\diagdown} Cl\end{matrix}.$$

Auf ähnliche Weise lassen sich die verschiedenen möglichen Sättigungsgrade des Jodatoms im Jodbenzol folgendermassen darstellen, wobei die Zusatzvalenzen in Paaren auftreten:

$$C_6H_5-J\overset{-}{\underset{+}{=}}\,; \quad C_6H_5-J\overset{-\diagup +}{\underset{+\diagdown -}{}}\,; \quad C_6H_5-J\overset{-\|+}{\underset{+\|-}{\overset{-}{\underset{+}{=}}}}\,.$$

In der letzten Formel entfaltet das Jodatom seine höchste Wertigkeit von sieben, nämlich eine Valenz, die das Atom mit dem Benzolring verbindet, und drei Paare latenter oder potentieller Valenzen, von denen jedes Paar aus einer positiven und einer negativen Valenz besteht.

Nun ist früher gezeigt worden, dass drei der zentrischen Valenzen des Benzolkerns positiv und drei negativ sind[1]). Mit andern Worten, wir können uns die zentrischen Valenzen als aus drei Paaren von freien oder potentiellen Valenzen bestehend denken, wobei jedes Paar sich aus einer positiven und einer negativen Valenz zusammensetzt. Daher können alle freien oder potentiellen Valenzen des Jodbenzols in der folgenden Strukturformel zum Ausdruck gebracht werden:

Nun ist es das Natürlichste, dass die ungesättigten Valenzen des Jodatoms und die zentrischen Valenzen des Benzolkerns sich gegenseitig verbinden oder neutralisieren, wie das in der folgenden Formel angedeutet werden kann, in deren Zentrum das Jodatom der Symmetrie wegen untergebracht worden ist:

[1]) Zeitschr. f physik. Chemie **76**, 389 (1911).

Auf irgend eine derartige Weise werden die zentrischen Valenzen des Benzolkerns durch die ungesättigten Valenzen des substituierten Jodatoms entweder „gebunden“ oder beeinträchtigt. Daher kann die nichtselektive Absorption des Jodbenzols natürlicherweise dem ungesättigten Zustand des Jodatoms zugeschrieben werden, dessen freie oder potentielle Valenzen die zentrischen Valenzen des Benzolkerns binden oder beeinträchtigen, wodurch sie die zentrischen Umlagerungen aufheben und infolgedessen das Auftreten von „Absorptionsübergängen“ verhindern.

Weitere Anwendungen des elektronischen Begriffs der positiven und negativen Wertigkeit sind spätern Veröffentlichungen vorbehalten.

Wiederum ergreife ich mit Vergnügen die Gelegenheit, Herrn Professor Lauder W. Jones, University of Cincinnati, und Dr. Earl F. Farnau, New York University, für das dauernde Interesse an der Entwicklung des vorliegenden Gegenstands meinen Dank auszusprechen.

Über die Tensionen von Metallammoniakverbindungen.

Von

Wilhelm Biltz.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 6. 2. 13.)

In zwei kürzlich erschienenen Mitteilungen von Fritz Ephraim[1]) werden ausführlich bereits früher[2]) auszugsweise mitgeteilte Tensionsmessungen von Hexamminmetallsalzen wiedergegeben und verschiedene Rechnungen und Schlüsse über den weitern Abbau der Metallammoniakate und ihre Beziehungen zu den Salzhydraten als Beitrag zur Kenntnis der Nebenvalenzen angeknüpft.

Der Verfasser stellt für den Abbau der Hexammine die These auf, dass diese zunächst stets unter primärer Abspaltung eines Ammoniakmoleküls verlaufe, dass sich also zunächst das Pentammin bilde, und dass fernerhin auch sämtliche weitern Abbaustufen bis herunter zu einem Molekül Ammoniak wirklich existierten. Diese These sieht er als bewiesen an durch Vergleich der aus Tensionsmessungen nach der Gleichung der Reaktionsisochore berechneten Dissociationswärmen mit den nach der Nernstschen Näherungsformel für Dissociationen im heterogenen System ermittelten Wärmemengen.

Es wäre dies ein für die Natur der Valenzen bedeutsames Ergebnis. Indessen hält es einer Kritik durchaus nicht stand[3]), so einwandfrei auch die zugrunde gelegten Messungen der Hexammine erscheinen. Da ich an der Frage nach der Natur und den Existenzgebieten der Nebenvalenzverbindungen einigermassen interessiert bin, insofern die von Ephraim benutzte Aufstellung und Bearbeitungsweise des Problems sich bereits in einer meiner frühern Arbeiten angegeben findet[4]) und inzwischen experimentell von mir verfolgt ist, sehe ich mich ver-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 513 (1913); ebenda 539.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1322 (1912).

[3]) Inzwischen hat der Verfasser brieflich mir gegenüber die Unhaltbarkeit seiner Ableitung zugegeben. Biltz.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 561 (1909).

anlasst, im nachfolgenden kurz zu zeigen, dass die These von Ephraim weder aus der Theorie folgt, wenn man sie richtig anwendet, noch mit der Erfahrung im Einklang steht.

I. Der leicht einzusehende Irrtum des Verfassers entsprang einer Verkennung der Bedeutung und Definition des Ausdrucks „Bildungswärme". Der Verfasser berechnete zunächst die Bildungswärme der Ammoniakate nach der Formel:

$$Q = \frac{2 \,.\, T_1 \,.\, T_2}{0{\cdot}4343\,(T_1 - T_2)} \cdot \log \frac{p_1}{p_2}\,^{1)},$$

womit er, ohne sich dessen bewusst zu sein, Q als diejenige Wärmemenge definierte, die bei der Addition eines Moleküls NH_3 auftritt. Rechnet man nun mit Ephraim nach der Nernstschen Näherungsgleichung, die für die Addition eines Moleküls NH_3 gilt:

$$\log p = -\frac{Q}{4{\cdot}57\,T} + 1{\cdot}75 \log T + 3{\cdot}3\,,$$

so erhält man einen dem ersten einigermassen gleichen Wert von Q. Rechnete er dagegen nach der Formel für zwei Mole NH_3:

$$\log (p)^2 = -\frac{Q'}{4{\cdot}57\,T} + 2 \times 1{\cdot}75 \log T + 2 \times 3{\cdot}3\,,$$

so erhielt er den doppelten Wert. Das ist aber eine rechnerische und thermochemische Selbstverständlichkeit und beweist absolut nichts davon, ob in Wirklichkeit stets die erste Abbaustufe Pentammin ist oder nicht, da ja das, was der Verfasser beweisen will, bereits in der Voraussetzung eingeführt ist; wie es denn überhaupt gar nicht im Wesen der benutzten Formeln liegt, etwas über die quantitative Zusammensetzung der Spaltungsprodukte auszusagen, sondern vielmehr die in sie eingehenden Werte durch die chemische Reaktionsgleichung definiert werden müssen.

Damit fällt das am Schlusse der ersten Mitteilung unter Ziffer 5 Zusammengefasste und demnach auch die Basis der zweiten Mitteilung.

In dieser wird versucht zu zeigen, dass auch bei den Salzhydraten ein stufenweiser Abbau des wasserreichsten Hydrats über sämtliche denkbaren Hydratationsstufen erfolgt; denn wäre die These des Verfassers für die Ammoniakate richtig, so schiene es in der Tat merkwürdig, wenn sie nicht auch für die Hydrate zuträfe. Diese Diskrepanz erledigt sich nunmehr schon mit ihrer Voraussetzung.

---

[1]) Übrigens lautet die hier zuständige Gleichung genauer:

$$Q = \frac{2 \,.\, T_1 \,.\, T_2}{0{\cdot}4343\,(T_1 - T_2)} \log \frac{p_1\,T_2}{p_2\,T_1}\,.$$

Aber dieser Fehler bedeutet numerisch nicht sehr viel.

In Wirklichkeit ergibt sich keinerlei Besonderheit der Hydrate gegenüber den Ammoniakaten, wenn man sich auf den Vergleich wirklich vergleichbarer Vorgänge beschränkt, d. h. nur solche Hydratdissociationen heranzieht, bei denen neben der Gasphase (Wasserdampf) nur zwei nicht mischbare, unveränderliche, feste Phasen (das wasserreichere und das wasserärmere Salz, bzw. das Salzanhydrid) vorliegen. Der Verfasser bezieht aber auch solche Fälle mit hinein, in denen gesättigte Lösungen von Salz als Bodenkörper neben der Gasphase auftreten, wo denn selbstverständlich die Vergleichbarkeit mit den in Rede stehenden Tensionen der Ammoniakate aufhören muss.

Inwieweit die Hydrate, die sich aus Lösungen abscheiden, mit den Hydraten, die gegenüber Wasserdampf stabil sind, übereinstimmen, wäre natürlich eine besondere Frage von höchstem Interesse; aber sie ist bisher noch nicht angeschnitten worden.

II. Schon die frühern Versuche haben gelehrt, dass weder bei den Ammoniakaten, noch bei den Hydraten der Abbau über sämtliche Stufen führt. Bekannt sind bei den Hydraten die Messungen am Kupfersulfat, die die Existenz eines Pentahydrats, eines Trihydrats und eines Monohydrats, aber nicht die von Tetra- und Dihydrat ergeben haben. Die sehr sorgfältigen neuesten Messungen von H. Bolte[1]) am Mangansulfat erwiesen die Existenz von Hydraten mit 7, 5 und 2 Molekülen H_2O. Gelegentlich kann natürlich auch einmal eine grössere Zahl von Hydraten beobachtet werden, z. B. nach Bolte beim Magnesiumsulfat, das mit 7, 6, 4 und 2 Molekülen Wasser gegenüber der Wasserdampfphase im Gleichgewichte existieren kann. Doch ist ein Gesetz der Art, dass der Abbau stets mit dem Verlust je eines Wassermoleküls verbunden sei, aus der Erfahrung ebenso wenig zu erschliessen, wie es theoretisch begründet ist. Das ältere Versuchsmaterial über den Abbau der Ammoniakate habe ich früher nach Möglichkeit vollständig gesammelt: es fanden sich Salze mit 6 und 4; mit 8, 4 und 2; mit 6, 4 und 2 und auch mit 6, 4, 2 und 1 Molekül Ammoniak[2]). Für die Existenz sämtlicher stöchiometrisch denkbarer Ammoniakverbindungen ergab sich kein Anhalt, wenigstens nicht im Gleichgewichte mit gasförmigem Ammoniak. Auch Ephraim gibt dies auf Grund eigener spezieller Versuche zu, glaubt aber, seine These dadurch retten zu können, dass er den primär gebildeten Abbauprodukten nur eine labile Existenz zuschreibt. Damit befindet er sich in einem circulus vitiosus; denn die thermochemischen Gleichungen, selbst wenn sie, was nicht der Fall

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 338 (1912).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 577 (1909).

ist, zur Prognose eines Abbauprodukts bestimmter Zusammensetzung geeignet wären, beziehen sich auf Gleichgewichte. Koexistenz eines Stoffs mit seinem labilen Abbauprodukt ist aber kein Gleichgewicht.

Aus eigener experimenteller Erfahrung möchte ich zum Schlusse noch ein Beispiel beibringen, das aufs deutlichste der Ephraimschen These widerspricht. Wir wählten das Hexamminnickelobromid und verfolgten statisch-manometrisch und dynamisch nach der Durchströmungsmethode seinen Abbau.

Manometrische Messungen. Das Hexamminnickelobromid war auf nassem Wege in kristallinischer Form erhalten[1]):

	Gefunden	Berechnet
NH_3	31·82; 31·67	31·86
Br	49·76	49·84
Ni	18·30	18·30

Zur Messung wurden 2·5 g Substanz in einem horizontalen Nickelwiderstandsofen erhitzt, dessen Temperatur an einem Heraeusschen Platinwiderstandsthermometer abgelesen wurde. Das Gefäss mit Substanz stand mit einem geeichten Barometer in Verbindung. Zur Absorption etwa auftretender Feuchtigkeit war zwischen Barometer und Substanz ein Röhrchen mit Natronkalk oder Ätzkalistückchen eingeschaltet. Vor Beginn der Messungen wurde der Apparat durch ein seitliches Ansatzrohr mit einer Gaedeschen Ölpumpe evakuiert. Die abgelesenen Drucke blieben jeweils mindestens 20 Minuten konstant. Die Umkehrbarkeit der Dissociation wurde hier wie bei dem folgenden Präparat durch selbsttätige Einstellung der gleichen Druckwerte auf dem „Hinwege und Rückwege", also beim Übergange von niedern zu höhern Drucken und umgekehrt kontrolliert, die Dichtigkeit des Apparats dadurch, dass nach Beendigung einer Versuchsreihe sich wiederum der Anfangsdruck Null einstellte.

Das Diamminnickelobromid ist in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Es wurde als ein hell gelbgrünes Pulver gewonnen, als man Hexamminsalz in Ammoniak von Atmosphärendruck bei 230 bis 240° erhitzte und das Präparat im Vakuumexsikkator erkalten liess. 4·254 g Hexamminsalz gaben 3·347 g Diamminsalz; berechnet 3·349 g. In kaltem Wasser löst sich das Diammin zu einer, im ersten Momente klaren, grünen Lösung, die nach kurzer Zeit trüb wird und Nickelhydroxyd absetzt.

---

[1]) Vgl. H. u. W. Biltz, Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie, S. 158, 1907.

Die Tensionswerte sind tabellarisch und graphisch dargestellt. t ist die Celsiustemperatur, p der Druck in Millimetern Hg, Q die nach der Nernstschen Formel berechnete Dissociationswärme.

Tabelle 1.

Hexamminnickelobromid.

t	p	Q Kal.	t	p	Q Kal.
84·5	4	16·4	170·5	147*	17·5
92·5	5	16·6	174	161·5	17·6
104	6	17·1	180·5	203	17·7
117	9*	17·4	192·5	352	17·7
134·5	26*	17·4	198	487	17·6
150	45*	17·6	200	531·5	17·6
152	56	17·5	203	598	17·6
158·5	73	17·6	206	708	18·0
163	101·5	17·5	213	828	17·7

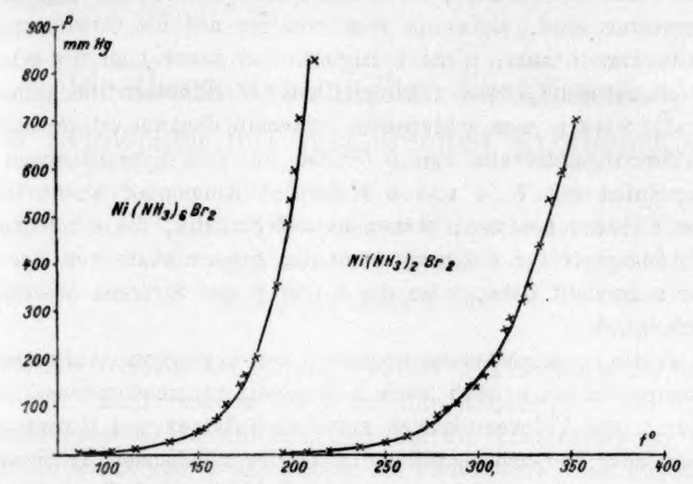
Tabelle 2.

Diamminnickelobromid.

t	p	Q Kal.	t	p	Q Kal.
195	2	22·5	304	168·5	23·1
207	3	22·8	309	191	23·2
218	8	22·4	310	199	23·2
236	14	22·7	311·5	209	23·2
250	26	22·8	315	266	23·1
262	37	22·9	318	284	23·2
273	68	22·8	325	321·5	23·3
278	81	22·8	329·5	356·5	23·4
283	95	22·9	334	441	23·3
289	102	23·1	340	537	23·4
295	142·5	23·0	347	598	23·5
299	146·5	23·1	356	709	23·7

Die Werte von Q wachsen ein wenig, aber — besonders beim Diammin — ziemlich regelmässig mit steigendem Druck, was aber nicht, wie man zunächst meinen möchte, dadurch bedingt ist, dass die niedrigern Druckwerte durch nebenherlaufende Adsorptionsvorgänge gefälscht sind. Denn eine hierdurch bedingte Abweichung müsste sich im entgegengesetzten Sinne geltend machen. Die Hexamminwerte stimmen gut mit den Zahlen von Ephraim überein, der als Wert für Q 17·7 angibt. Die vollständigen, nach seinen Messungen berechneten Werte zeigen ebenfalls einen schwachen Gang. Das Diagramm gibt die Übersicht über die Existenzgebiete beider Ammoniakate; es lässt erkennen, dass hier, wie auch sonst, die Tensionskurve des ärmern

Ammoniakats in gleichen Druckgebieten minder steil verläuft, als die des höhern.



Ob nun zwischen dem Hexammin und dem Diammin noch ein anderes Abbauprodukt existiert, wie dies Ephraim erwartete, lässt sich zunächst an den Ergebnissen der dynamischen Durchströmungsversuche beurteilen. Zirka 50 mg Substanz wurden in einem langsamen Ammoniakstrom von Atmosphärendruck auf bestimmten Temperaturen erhalten und auf Gewichtsabnahme geprüft. Die Wägungen erfolgten auf einer empfindlichen Probierwage.

Tabelle 3.

t	Gewichtsabnahme in %	Bemerkungen
150	0	violett
160	0	„
170	0	„
180	0	„
190	0·6	„
192	13·0	ungleichmässig gelbgrün
195	21·1	gleichmässig gelbgrün
200	21·1	
260	21·1	Spur braunschwarzer Anflug
280	21·1	
300	21·0	braunschwarzer Anflug

Gewichtsabnahme ber. für $Ni(NH_3)_6Br_2 \rightarrow Ni(NH_3)_2Br_2$: 21·2 %.

Man sieht also, dass zunächst gar kein Ammoniak und dann innerhalb von 5° vier Ammoniakmoleküle abgespalten werden. Da der Atmosphärendruck beim Versuch 710 mm betrug, so ist damit also ein

weiterer Punkt der Tensionskurve in ziemlich enge Grenzen eingegabelt. Für $t = 193^0$, $p = 710$ mm berechnet sich für Q 17·0. Die Temperaturen sind, da es ja hier weniger auf die Gewinnung von Absolutwerten ankam, nicht korrigiert, und somit liegt die erhaltene Dissociationswärme etwas niedriger, als der manometrisch gemessene Wert. Es wäre ja nun schliesslich immerhin denkbar, dass innerhalb des Zersetzungsintervalls von 5 Graden die drei hypothetischen Zersetzungsstufen mit 5, 4 und 3 Molekülen Ammoniak kleine Gebiete stabiler Existenz besässen; aber nach der Statistik, die ich früher für die Abhängigkeit der Existenzgebiete der Ammoniakate von der Temperatur aufgestellt habe, wäre die Kürze dieser Strecken äusserst unwahrscheinlich.

Vollends ausgeschlossen erscheint ein vorheriges Auftreten von Zwischenprodukten endlich nach folgendem manometrischen Versuch, bei dem in das Trockenröhrchen zwischen Substanz und Barometer bei sonst gleicher Versuchsanordnung statt der alkalischen Trockenmittel Phosphorpentoxyd gebracht wurde. Dabei trat eine Trocknung und gleichzeitig auch eine allmähliche Absorption von Ammoniak ein. Solange nun noch im Ofen Hexamminsalz als Bodenkörper vorhanden war, beobachtete man Drucke, die der Hexammintensionskurve exakt entsprechen. Es sind diese Drucke in der Tabelle 1 mit Sternchen versehen. Nachdem aber das Hexamminsalz völlig aufgezehrt war, und nur noch das nächstniedrige Ammoniakat als Bodenkörper vorlag, sank der Druck; es wurde die Tensionskurve in der Richtung des rechts neben ihr liegenden Gebiets verlassen. In diesem Zustand wurde der Versuch unterbrochen und der zurückgebliebene Bodenkörper analysiert. Er sah rein hell gelbgrün aus und lieferte bei der Analyse 13·5 % NH_3. Für das Diammin berechnet sich 13·5 % NH_3. Die dem Hexamminnickelobromid folgende Abbaustufe ist also das Diamminnickelobromid.

Ob noch ein Monammin existiert, kann ich mit Bestimmtheit noch nicht sagen. Wahrscheinlich ist es nicht; denn der bei den Durchströmungsversuchen in höhern Temperaturen als braunschwarzer Anflug und auch in der Probe selbst auftretende Stoff erwies sich äusserlich dem wasserfreien Nickelbromid gleich.

Bei den Versuchen kontrollierten sich verschiedene Beobachter. Den Herren Dr. Noll und Dr. Moskopp bin ich hierfür zu Dank verbunden.

Clausthal i. H., Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

Die thermodynamischen Funktionen von Gemischen mit reagierenden Komponenten.

Von

P. H. J. Hoenen[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 1. 13.)

Die hier folgende Abhandlung bezweckt in erster Linie, die thermodynamischen Funktionen in bezug auf ihre Abhängigkeit von der Zusammensetzung behufs Anwendungen auf die Phasenlehre zu untersuchen. In zweifacher Weise benutzt die Phasenlehre diese Funktionen. Für die erste ist es nicht notwendig, die Abhängigkeit von der Zusammensetzung des betrachteten Gemisches zu kennen. Die Kenntnis der allgemeinen Eigenschaften der Funktionen und der Weise, in welcher sie von der Energie, dem Volumen, der Temperatur oder dem Drucke abhängen, genügt schon zu einer Reihe von Schlussfolgerungen und gibt eine Übersicht der möglichen Gleichgewichtstypen, wie aus vielen Abhandlungen von Roozeboom und Schreinemakers hervorgeht.

Für andere Probleme jedoch muss die Abhängigkeit von der Zusammensetzung bekannt sein. Für ein Gemisch im Gaszustande ist diese Abhängigkeit gegeben durch das bekannte Gibbssche Paradoxon. Gegen dieses hat man Einwände erhoben, die wir später in Betracht ziehen werden, welche jedoch für ein System, in welchem keine chemische Reaktion (Association, Dissociation und dynamische Isomerie einbegriffen) möglich ist, ein System „unabhängiger Komponenten", nicht gültig sind. Für Zustände grösserer Dichte eines solchen Systems kann man die thermodynamischen Funktionen nach einer von van der Waals, Lorentz und Schreinemakers ausgearbeiteten Methode[2]) berechnen. Man kann diese Methode kurz (wir werden sie später ausführlicher anwenden) folgenderweise beschreiben. Man denke sich das System zunächst in so grossem Volumen, dass die idealen Gasgesetze gelten. In diesem Zustand sind die thermodynamischen Funktionen nach

---

[1]) Vgl. meine Inaugural-Dissertation. Leiden 1912.

[2]) Vgl. z. B. Schreinemakers, Heterogene Gleichgewichte III, 1, 256 (1911) und die dort zitierten Abhandlungen.

dem Gibbsschen Paradoxon bekannt. Pressen wir sodann das Gemisch bei konstanter Temperatur zusammen bis zu der Dichte, bei welcher wir es betrachten. Die Zunahme der Funktionen für jede unendlich kleine Volumabnahme ist bekannt; um die totale Zunahme kennen zu lernen, brauchen wir nur eine Integration bei konstanter Temperatur und (natürlich) konstanter Zusammensetzung auszuführen. Für diese Integration muss man eine Zustandsgleichung einführen; van der Waals wendet seine bekannte Zustandsgleichung für binäre Gemische an; Lorentz und Schreinemakers lassen diese Gleichung zum Teil unbestimmt, sie addieren nämlich dem idealen Gasgesetze ein Korrektionsglied, das eine Funktion der Zusammensetzung und zwei anderer Variablen, des Volumens und der Temperatur oder des Drucks und der Temperatur ist. Diese Berechnung ist gültig für Gemische beliebiger Zusammensetzung; allein das Resultat enthält immer ein vorläufig nicht näher bekanntes Integral, das sich jedoch für eine Reihe von Anwendungen vernachlässigen lässt. Führt man in betreff dieses Korrektionsglieds bestimmte Voraussetzungen ein (z. B. durch eine van der Waalssche Zustandsgleichung), so kann man natürlich die Rechnung weiter führen.

Diese Methode ist aber nicht gültig für Gemische mit „reagierenden Komponenten", d. h. für Gemische, in welchen beliebige chemische Reaktionen auftreten. Es liegt zwar auf der Hand, den Zustand eines flüssigen, reagierende Komponenten enthaltenden Gemisches mit dem Zustande eines gasförmigen Gemisches derselben wirklichen Zusammensetzung zu vergleichen und die von einer Volumänderung bei konstanter Zusammensetzung verursachte Zunahme der thermodynamischen Funktionen zu berechnen. Allein letzteres Gemisch (bei grösserem Volumen) ist nicht im chemischen Gleichgewichte, also darf man nicht reden von der Entropie, der freien Energie, dem thermodynamischen Potential dieses Gemisches; nach der Thermodynamik sind ja diese Funktionen nur für Gleichgewichtszustände definiert[1]).

Dessen ungeachtet werden wir die thermodynamischen Funktionen in der angedeuteten Weise berechnen. Zuvor aber werden wir ihre

[1]) Für mehrphasige Systeme hat man diese Definitionen tatsächlich schon lange vorher erweitert. Hat man zwei Phasen, die im innern Gleichgewichte sind, so ist z. B. das ψ dieses Systems gleich der Summe der Grössen ψ der einzelnen Phasen. Bringt man die Phasen miteinander in Berührung, und sind sie miteinander nicht im Gleichgewicht, so erhellt, dass ψ bei konstantem v und T abnimmt. Im Gleichgewichte ändert sich ψ nicht mehr bei einer virtuellen Änderung bei konstanten v und T. Vgl. H. A. Lorentz, Abhandlungen über theoretische Physik 1, 221 (1906).

Definition erweitern und auch den Gemischen, die nicht im chemischen Gleichgewichte sind, eine Entropie, eine freie Energie und ein thermodynamisches Potential zuerkennen. Können wir dann diese Funktionen für den Gaszustand berechnen und ihre Zunahme bei Volumabnahme unter Konstanterhaltung der Zusammensetzung angeben, so sind die Funktionen auch für flüssige Gemische zu berechnen. Ihre Eigenschaften sind dann jedoch noch näher zu untersuchen[1]).

Die Ausdehnung der thermodynamischen Funktionen über Zustände, in welchen kein chemisches Gleichgewicht herrscht, kann noch andere Resultate liefern. Mehrere Forscher haben den interessanten homogenen Gleichgewichten, die bei dynamischen Isomeren oder allgemeiner bei „Pseudosystemen" auftreten, ihre Aufmerksamkeit gewidmet. Dass man zur Ableitung und Einteilung dieser Gleichgewichte an die thermodynamischen Funktionen, die in der Phasenlehre schon so vieles geleistet hatten, dachte, liegt auf der Hand. Man hat denn auch schon mit Hilfe dieser Funktionen in Fällen dynamischer Isomerie Gleichgewichtsprobleme gelöst, indem man stillschweigend annahm, dass Phasen, die nicht im innern Gleichgewichte sich befinden, ein η, ψ oder ζ mit denselben Eigenschaften, welche diese Funktionen nach ihrer Definition in der Thermodynamik besitzen, haben. Kann man die betreffende erweiterte Definition finden, so ist genannte Voraussetzung begründet, und die Möglichkeit quantitativer Berechnung geschaffen.

Ein zweites Resultat, das die erweiterte Definition vielleicht liefern könnte, ist die Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten, was auch diesen Teil der theoretischen Chemie allgemein mit der Theorie der thermodynamischen Funktionen verknüpfen würde. Es liegt nämlich auf der Hand, anzunehmen, dass es Zusammenhang gibt zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Differenz der Funktionen η, ψ oder ζ für zwei Zustände eines Systems oder besser mit dem „Gefälle" dieser Funktionen beim Fortschreiten der Reaktion, d. h., wenn wir es z. B. mit einem Dissociationsgrade β zu tun haben, dem Werte der Grössen:

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial\beta}\right)_{v,T}, \quad \left(\frac{\partial\eta}{\partial\beta}\right)_{\varepsilon,v}, \quad \left(\frac{\partial\zeta}{\partial\beta}\right)_{p,T}.$$

Wir werden jetzt aber auf diese Sachen nicht näher eingehen.

---

[1]) Über eine frühere Ableitung J. J. van Laars, gegen die ich Einwände erhoben hatte, hat sich zwischen diesem Autor und mir eine freundschaftliche Diskussion entsponnen. Bevor diese sich erledigt hat, kann ich hier nicht auf diese Sache eingehen. Auf die hier folgenden Betrachtungen ist sie ohne Einfluss.

Der Übersichtlichkeit wegen möge hier eine Einteilung der Abhandlung folgen:

I. Thermodynamische Funktionen von Gasgemischen.

1. Die Gleichgewichtsbedingung.

Zunächst besprechen wir die Entropie; vorläufig betrachten wir ein Gasgemisch, worin nur eine Reaktion möglich ist, welche wir darstellen durch die stöchiometrische Formel:

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \cdots = 0,$$

worin die Symbole $A_1 \ldots$ die Mengeneinheiten der Stoffe darstellen, die untereinander reagieren, indem die Zahlen $n_1 \ldots$ sich verhalten wie die mit ganzen Zahlen multiplizierten Molekulargewichte der betreffenden Stoffe. Einige der Grössen $n_1 \ldots$ sind natürlich in dieser Schreibweise negativ; die Mengeneinheit ist das Gramm. Als unabhängig Veränderliche wählen wir neben den Mengen $m_1 \ldots$ das Volumen v und die absolute Temperatur T.

Betrachten wir zuerst die Beziehung, welcher diese Grössen genügen müssen, damit das Gasgemisch im chemischen Gleichgewichte sei. Gibbs[1]) leitete die Gleichgewichtsbedingung (mit einigermassen anderer Bezeichnungsweise) folgenderweise ab:

Die Energie des Gasgemisches ist gegeben durch:

$$\varepsilon = \Sigma m_1 (c_1 T + e_1)\,^{2)}, \tag{1}$$

---

[1]) Amer. Journ. of Sc. **118**, 279 (1879).

[2]) In dieser Formel nimmt Gibbs an, dass die spezifische Wärme von Gasen von der Temperatur unabhängig ist. Wir machen im folgenden dieselbe Annahme; lassen wir sie fallen, so ist die an unsern Formeln anzubringende Abänderung nicht gross; die Gedankenreihe bleibt ganz dieselbe.

worin die Grössen $c_1 \ldots$ und $e_1 \ldots$ Konstanten sind. Der Druck ist gegeben durch:

$$pv = T \Sigma a_1 m_1 , \tag{2}$$

worin die Grössen $a_1 \ldots$ Konstanten sind. Die Entropie des Gemisches (das sich im Gleichgewichtszustande befindet) ist nach Gibbs:

$$\eta = \Sigma m_1 (c_1 \log T + a_1 \log v - a_1 \log m_1 + h_1) . \tag{3}$$

Die Konstanten $h_1 \ldots$ sind abhängig vom Nullzustande der Entropie, den man wählt.

Aus diesen Gleichungen leitet Gibbs die Gleichgewichtsbedingung ab, indem er die Variation der Entropie bei konstanter Energie und konstantem Volumen gleich Null setzt, und findet so:

$$a \log v + c \log T - \frac{e}{T} + k - \log (m_1{}^{n_1 a_1} m_2{}^{n_2 a_2} \ldots) = 0 , \tag{4}$$

worin folgende Bezeichnungsweise angenommen ist:

$$\left.\begin{aligned} \Sigma n_1 a_1 &= a , \\ \Sigma n_1 c_1 &= c , \\ \Sigma n_1 e_1 &= e , \\ \Sigma n_1 h_1 &= h , \\ k &= h - a - c . \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Gibbs[1]) bemerkt ausdrücklich, dass er von der Annahme ausgehe, die Formeln (1), (2) und (3) seien auch für Gasgemische mit reagierenden Komponenten gültig, und die Gleichung:

$$(d\eta)_{\varepsilon, v} = 0$$

stelle in der Tat die Gleichgewichtsbedingung dar.

Die Gültigkeit von (1) und (2) wird, wie Gibbs in der berühmten Abhandlung[2]) „On the Equilibrium of Heterogenous Substances" sagt, allgemein angenommen, und dies werden wir auch tun. Für die Gültigkeit von (3) und die Gleichgewichtsbedingung entwickelt er an der genannten Stelle der „Transactions" einige Gedanken: „which give a degree of probability to these assumptions." Man sieht es: Gibbs geht mit Vorsicht voran.

Besprechen wir zuerst letztere Annahme, dass die Gleichung $(d\eta)_{\varepsilon, v} = 0$ in der Tat die Gleichgewichtsbedingung sei. Man kommt zu dieser Gleichung [und zu den gleichwertigen Gleichungen $(d\psi)_{v, T} = 0$ und $(d\zeta)_{p, T} = 0$], indem man bei konstanter Energie und konstantem Volumen (bzw. Volumen und Temperatur, Druck und Temperatur) die

[1]) Loc. cit. S. 280.

[2]) Trans. Connect. Acad. III, 236.

Reaktion unendlich wenig fortschreiten lässt und die η (ψ oder ζ) des variierten Zustands mit der des ursprünglichen vergleicht. Die Differenz für Grössen der ersten Ordnung gleich Null gesetzt, gibt die gesuchte Gleichung.

Gegen diese Ableitung hat man den Einwand[1]) erhoben, dass der variierte Zustand kein Gleichgewichtszustand sei, somit keine Entropie (ψ oder ζ) habe, dass man also auch nicht die Entropien beider Zustände miteinander vergleichen könne. Also dürfe man, streng genommen, bei homogenem Gleichgewichte auch nicht reden vom Maximum der Entropie oder vom Minimum der freien Energie und des thermodynamischen Potentials.

Die hier folgende Ableitung der Gleichgewichtsbedingung ist in dieser Hinsicht einwandsfrei: wir nehmen nicht die Gültigkeit der Gleichung $(d\eta)_{\epsilon,v} = 0$ an, sondern nur die Gleichungen (1), (2) und (3) und den ersten und zweiten Hauptsatz.

Wir betrachten zwei Gleichgewichtszustände, die unendlich nahe beieinander liegen. Für den Übergang vom ersten Zustande in den zweiten sei nötig eine Wärmemenge dQ, die Zunahme der Entropie sei $d\eta$. Wir haben nach dem zweiten Hauptsatze:

$$\frac{dQ}{T} = d\eta.$$

Nach dem ersten Hauptsatze haben wir:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{\Sigma m_1 c_1}{T} dT + \frac{\Sigma m_1 a_1}{v} dv + \frac{1}{T} \Sigma (c_1 T_1 + e_1) dm_1.$$

Aus (3) folgt:

$$d\eta = \frac{\Sigma m_1 c_1}{T} dT + \frac{\Sigma m_1 a_1}{v} dv + \Sigma\left(c_1 \log T + a_1 \log \frac{v}{m_1} + h_1 - a_1\right) dm_1.$$

Die Differentiale $dm_1 \ldots$ genügen unserer stöchiometrischen Formel zufolge den Beziehungen:

$$dm_1 : dm_2 : dm_3 \ldots = n_1 : n_2 : n_3 \ldots,$$

welche wir schreiben können:

$$\frac{dm_1}{n_1} = \frac{dm_2}{n_2} = \frac{dm_3}{n_3} = \ldots = d\alpha. \tag{6}$$

---

[1]) Diesen Einwand kann man nicht erheben gegen den Gebrauch, den die Phasenlehre macht von demselben Prinzipe zur Bestimmung des heterogenen Gleichgewichts. Dort ist der variierte Zustand ein Zustand innern Gleichgewichts für jede Phase; in diesem Falle aber sind die thermodynamischen Funktionen mit ihren Eigenschaften bekannt, auch wenn die Phasen nicht im heterogenen Gleichgewichte sind.

Setzen wir nun $\frac{dQ}{T} = d\eta$, und beachten wir (6), so resultiert:

$$\left[\Sigma n_1 c_1 + \frac{\Sigma n_1 e_1}{T}\right] d\alpha =$$

$$\{\Sigma n_1 (c_1 \log T + a_1 \log v + h_1 - a_1) - \Sigma a_1 n_1 \log m_1\} d\alpha,$$

was wir nach Division durch $d\alpha$ mit Hinsicht auf (5) schreiben können:

$$a \log v + c \log T - \frac{e}{T} + k - \log (m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \ldots) = 0, \qquad (4)$$

dieselbe Beziehung (4), die wir oben fanden.

Diese Ableitung beruht noch auf der zweiten Gibbsschen Annahme, in (3) formuliert. Für eine Reihe von Systemen können wir diese begründen durch eine Betrachtung, die wir zum Teil der Thermodynamik Plancks[1]) entnehmen.

Planck betrachtet ein binäres Gasgemisch, eingesperrt in einem Zylinder, in welchem sich vier Stempel befinden, zwei feste, A und A', die beiden andern, B und B', beweglich, doch so, dass der Abstand BB' konstant gleich dem Abstande AA' bleibt. A' und B sind für alle Stoffe undurchdringlich, A ist nur für das eine Gas permeabel, B' nur für das zweite; der Raum oberhalb B ist evakuiert. Dieser Apparat gestattet, die Gase umkehrbar zu mischen und zu entmischen, und eine einfache Betrachtung lehrt, dass diese Operationen, wenn sie bei konstanter Temperatur geschehen, keine Wärmezufuhr fordern; die Entropie ändert sich somit nicht.

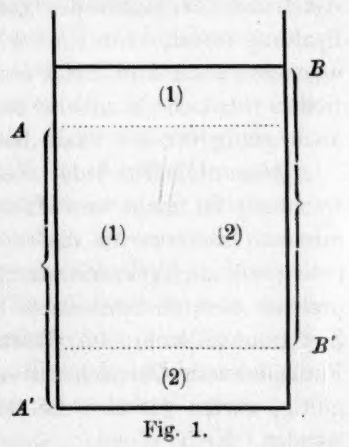


Fig. 1.

Hieraus folgt das Gibbssche Paradoxon, das leicht auf ein Gemisch von mehr als zwei Komponenten ausgedehnt werden kann und in (3) formuliert ist. Diese Betrachtung gilt vollkommen für ein Gemisch von unabhängigen Komponenten; für ein Gemisch mit reagierenden Komponenten müssen wir eine Abänderung machen. Denn trennen wir z. B. das erste der Gase mittels eines semipermeablen Stempels, so wird dadurch das Gleichgewicht im übrigbleibenden Gasgemische ge-

[1]) Thermodynamik, § 236.

stört, und die Mengen der Komponenten bleiben nicht konstant, was in oben dargelegter Betrachtungsweise angenommen wurde.

Wir müssen also die Gase in einigermassen anderer Weise voneinander trennen. Wir denken uns die Trennung wie folgt. Das Gasgemisch befindet sich zunächst zwischen A und B'; A sei durchdringlich für zwei der Gase, namentlich für zwei, die in unserer stöchiometrischen Formel eine Grösse n mit entgegengesetzten Vorzeichen haben (die somit in einer gewöhnlich geschriebenen Formel in verschiedenen Gliedern stehen), B' sei durchdringlich für alle andern Gase. Nun ist im Gemische unterhalb B' und oberhalb A keine Reaktion mehr möglich, und da alle Gase beim Heben der Stempel in demselben Verhältnis dem Raume zwischen A und B' entzogen werden, worin sie in jenem Raume anwesend sind, wird das Gleichgewicht durch die Bewegung der Stempel nicht verschoben. Wir können somit das Gasgemisch umkehrbar, ohne das Verhältnis der Komponenten zu ändern, in zwei Gemische von unabhängigen Komponenten (in beiden ist ja keine Reaktion mehr möglich) spalten; jedes dieser Gemische hat für sich das frühere Volumen des ganzen Gemisches. Bei dieser umkehrbaren Spaltung findet, wenn sie bei konstanter T vollzogen wird, kein Wärmeaustausch statt, und bleibt somit die Entropie konstant. Da für die partiellen Gemische nunmehr das Gibbssche Paradoxon gilt, so ist dies auch gültig für das totale Gemisch mit reagierenden Komponenten.

Aber nicht für jedes solche Gemisch. Denn oben entwickelte Betrachtung ist nicht anwendbar auf Fälle von Dissociation und dynamischer Isomerie. In diesen Fällen besteht mindestens ein Glied der (wie gewöhnlich geschriebenen) Reaktionsgleichung aus nur einem Symbol, und der dadurch bezeichnete Stoff wird, wenn man ihn auch für kurze Zeit trennen kann, im Gaszustande immer in das Gemisch zerfallen. Für solch ein Gemisch ist somit oben entwickelte Betrachtung nicht gültig, dürfen wir also die Gibbssche Formel nicht ohne weiteres anwenden. Kein Wunder; denn diese Formel vergleicht die Entropie eines Gasgemisches mit den Sonderentropien der reinen Komponenten. Allein der reine dissociierende Stoff und die reinen dynamischen Isomeren sind im Gaszustande nicht im Gleichgewicht, haben somit keine Entropie.

Aus obenstehendem folgt, dass die Formel (3) und mit dieser unsere Ableitung der Gleichgewichtsbedingung gültig ist für ein System mit chemischer Reaktion, wenn diese keine reine Dissociation oder Umwandlung dynamischer Isomere ist. Wollen wir somit die Gleichgewichtsgleichung auch für diese Systeme beweisen, so dürfen wir die

Formel (3) nicht anwenden. Dies ist der Fall in folgender Ableitung, worin wir nur (1) und (2) anwenden.

Betrachten wir abermals zwei unendlich dicht beieinander liegende Gleichgewichtszustände unseres Systems. Um das System vom ersten Zustande in den zweiten überzuführen, sei eine Wärmezufuhr dQ nötig. Berechnen wir den Wert der Grösse $\frac{dQ}{T}$. Dabei überlegen wir uns folgendes: Da es eine Gleichgewichtsbedingung gibt:

$$f(v, T, m_1, m_2, \ldots) = 0,$$

ist eine der Variablen, setzen wir T, Funktion der andern. Ferner ist bei der betrachteten Zustandsänderung nur eine der Grössen $m_1 \ldots$ unabhängig veränderlich; denn, wenn die Zunahme einer dieser Grössen bekannt ist, sind die der andern durch (6) gegeben. Der Zustand ist somit, bei gegebener Bruttozusammensetzung, ausserhalb durch v nur durch eine andere unabhängige Variable bestimmt; am besten wählen wir dafür eine Grösse α, die angibt, wieweit die Reaktion in der einen oder andern Richtung fortgeschritten ist; zum Teil haben wir schon von dieser Veränderlichen Gebrauch gemacht, nämlich in den Beziehungen (6). Um die Grössen $m_1 \ldots$ in dieser Veränderlichen auszudrücken, müssen wir sie näher umschreiben. Die Bruttozusammensetzung können wir z. B. bestimmen durch die Mengen M_1, $M_2 \ldots$ der Stoffe, die anwesend sind, wenn wir uns die Reaktion so weit wie möglich vorgerückt denken nach der Seite der Stoffe, die in der Reaktionsformel ein negatives n haben; die Menge mindestens eines der Stoffe mit positivem n ist dann gleich Null; wenn nun in einem willkürlichen andern Zustande die Mengen m_1, m_2, ... anwesend sind, so sind die totalen Zunahmen $m_1 - M_1$, $m_2 - M_2 \ldots$ Dividieren wir jede dieser Zunahmen durch den jedem Stoffe korrespondierenden Koeffizienten n unserer Reaktionsgleichung, so sind die resultierenden Quotienten einander gleich. Setzen wir diese Quotienten $= \alpha$, so haben wir:

$$\frac{m_1 - M_1}{n_1} = \frac{m_2 - M_2}{n_2} = \ldots = \alpha; \tag{7}$$

α ist eine Grösse, die variieren kann von Null bis zu einem gewissen positiven Wert, der erreicht wird, wenn eine der Grössen m (eines Stoffes mit negativem n) Null wird. Durch die Gleichung (7) ist die Bedeutung von α vollkommen angegeben; die Grösse von α bestimmt bei gegebenem Nullzustande die Zusammensetzung des Gemisches vollkommen. Durch Differentiation von (7) erhalten wir natürlich (6).

Wenn die betrachtete Reaktion eine Dissociation ist, z. B.:

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2,$$

und wir als Nullzustand den Zustand vollkommener Association des PCl_5 wählen, so ist α der bekannte Dissociationsgrad; nach Analogie können wir im allgemeinen Falle α „Reaktionsgrad" nennen. Der Reaktionsgrad gibt somit an, wieviel „Reaktionsäquivalente"[1]) von jedem Stoffe entstehen müssen, damit das System vom Nullzustande aus den betreffenden Zustand erreiche.

Wenn nun eine Grösse F Funktion ist von $m_1, m_2, \ldots$, also für die betrachtete Zustandsänderung von α, brauchen wir natürlich nicht zuvor die Substitutionen, durch (7) gegeben, auszuführen; um diese Funktion nach α zu differenzieren, beachten wir, dass:

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = \Sigma n_1 \frac{\partial F}{\partial m_1} \tag{8}$$

ist. Jetzt werden wir $\frac{dQ}{T}$ berechnen. Wir finden:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{d\varepsilon + p dv}{T} =$$

$$= \frac{1}{T}\left\{\Sigma n_1(c_1 T + e_1) + \Sigma(m_1 c_1)\frac{\partial T}{\partial \alpha}\right\} d\alpha +$$

$$\frac{1}{T}\left\{\frac{T}{v}\,\Sigma a_1 m_1 + \Sigma(m_1 c_1)\frac{\partial T}{\partial v}\right\} dv$$

oder, mit Rücksicht auf (5):

$$\frac{dQ}{T} = \left\{c + \frac{e}{T} + \frac{\Sigma m_1 c_1}{T}\frac{\partial T}{\partial \alpha}\right\} d\alpha + \left\{\frac{\Sigma a_1 m_1}{v} + \frac{\Sigma m_1 c_1}{T}\frac{\partial T}{\partial v}\right\} dv. \tag{8a}$$

Nach dem zweiten Hauptsatze muss dieser Ausdruck ein totales Differential sein; der Koeffizient von $d\alpha$, partiell differenziert nach v, soll somit dem Koeffizienten von dv, partiell differenziert nach α, gleich sein. Die Ausführung dieser Operationen ergibt:

$$-\frac{e}{T^2}\frac{\partial T}{\partial v} = \frac{a}{v} + \frac{c}{T}\frac{\partial T}{\partial v}. \tag{9}$$

Zur Integration dieser Gleichung können wir statt α die Grössen $m_1 \ldots$ wieder einführen. Denn (9) bezieht sich auf zwei unendlich dicht beieinander liegende Gleichgewichtszustände für jede willkürlich gewählte Bruttozusammensetzung; daher können wir v, m_1, m_2 usw. (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen) willkürlich wählen; man kann ja immer die Temperatur so regulieren, dass eben Gleichgewicht herrscht. Also sind wirklich v, m_1, m_2 usw. unabhängig Veränderliche.

[1]) Reaktionsäquivalent = Mengeneinheit eines Stoffes multipliziert mit dem zugehörigen Reaktionskoeffizienten.

Die Gleichung (9) ist nun leicht zu integrieren, da die Variablen trennbar sind. Wir haben nämlich:

$$\frac{a}{v}(dv)_{m_1, m_2 \ldots} = -\left(\frac{c}{T} + \frac{c}{T^2}\right)(dT)_{m_1, m_2 \ldots},$$

woraus unmittelbar die Integralgleichung folgt:

$$a \log v + c \log T - \frac{e}{T} - F(m_1, m_2, \ldots) = 0. \qquad (10)$$

Um die Funktion F kennen zu lernen, vergleichen wir (10) mit der Gleichgewichtsgleichung der kinetischen Gastheorie, die ja auch experimentell vielfach bestätigt ist. Wir erhalten nach Guldberg und Waage für unsere Reaktion die Gleichgewichtsbedingung:

$$n_1 a_1 \log m_1 + n_2 a_2 \log m_2 + \ldots = a \log v + f(T),$$

worin $f(T)$ eine unbekannte Funktion der Temperatur ist, unabhängig von $v, m_1, \ldots$ Identifizieren wir diese Gleichung mit (10), so resultiert:

$$F(m_1, m_2, \ldots) - (n_1 a_1 \log m_1 + n_2 a_2 \log m_2 + \ldots) =$$
$$= c \log T - \frac{e}{T} - f(T).$$

Da das erste Glied dieser Gleichung unabhängig von v und T ist, das zweite unabhängig von $v, m_1, \ldots$, können beide Glieder nur Konstanten sein. Wir haben somit:

$$F(m_1, m_2, \ldots) = n_1 a_1 \log m_1 + n_2 a_2 \log m_2 + \ldots - k. \qquad (11)$$

Substitution dieser Funktion in (10) gibt die Gleichung (4), die wir somit jetzt ohne (3) anzunehmen, abgeleitet haben.

Die Thermodynamik ergänzt nach dieser Betrachtung das Gesetz von Guldberg und Waage, indem sie die Funktion $f(T)$, welche dieses unbestimmt lässt, angibt.

Allein müssen wir noch hierauf achten, dass unsere Ableitung nicht alle Fälle umfasst. Es ist ja bekannt, dass das Gleichgewicht oft unabhängig ist vom Volumen; somit würde in Gleichung (8a):

$$\frac{\partial T}{\partial v} = 0$$

sein. In diesem Falle liefert obenstehende Methode nur dieses Resultat:

$$a = 0 \quad \text{oder:} \quad n_1 a_1 + n_2 a_2 + \ldots = 0.$$

Dies bedeutet: wenn die Zahl der Moleküle durch die Reaktion nicht geändert wird, hat das Volumen keinen Einfluss auf das Gleichgewicht. Dass Gleichung (4) auch in diesem Falle gültig bleibe, werden wir annehmen. Für Reaktionen, in deren Formel mehr als ein Stoff in

beiden Gliedern steht, folgt dies übrigens aus der von uns abgeänderten Betrachtungsweise Plancks.

Bevor wir aus der Gleichgewichtsbedingung weitere Schlüsse folgern, werden wir Gleichung (9) noch nach einer andern Methode ableiten. Wir gehen aus von der bekannten thermodynamischen Relation:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} = T\frac{\partial p}{\partial T} - p, \tag{12}$$

welche für jedes System, das sich im Gleichgewichtszustande befindet, dessen Zustand durch v und T bestimmt ist, und das keiner andern Kraft unterworfen ist als einem Drucke p, gilt. Auch in unserem Falle ist sie auf die Gleichgewichtszustände anwendbar; nur ist zu beachten, dass auch α von v und T abhängig ist.

Aus (1) folgt, da $m_1, m_2, \ldots$ nach (7) von α abhängig sind:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} = \frac{\partial \alpha}{\partial v} \Sigma n_1(c_1 T + e_1) = (cT + e)\frac{\partial \alpha}{\partial v}.$$

Aus (2):

$$T\frac{\partial p}{\partial T} - p = \frac{T^2}{v}\,\frac{\partial \alpha}{\partial T}\,\Sigma a_1 n_1 = \frac{aT^2}{v}\,\frac{\partial \alpha}{\partial T}.$$

Nach Substitution in (12) erhalten wir:

$$(cT + e)\frac{\partial \alpha}{\partial v} = \frac{aT^2}{v}\,\frac{\partial \alpha}{\partial T} \tag{12a}$$

oder:

$$\frac{\frac{\partial \alpha}{\partial v}}{\frac{\partial \alpha}{\partial T}} = \frac{\frac{aT^2}{v}}{cT + e}. \tag{12b}$$

Nun hat man, wenn v, T und α einer Gleichung:

$$f(v, T, \alpha) = 0$$

genügen, die bekannte analytische Relation:

$$\frac{\frac{\partial \alpha}{\partial v}}{\frac{\partial \alpha}{\partial T}} = -\frac{\partial T}{\partial v}.$$

Mithin können wir (12b) schreiben:

$$\frac{\partial T}{\partial v} = -\frac{\frac{aT^2}{v}}{cT + e},$$

was nichts anderes ist als (9).

Aus Gleichung (12 a) erhellt, warum die Thermodynamik in oben[1]) angedeuteter Weise das Gesetz von **Guldberg** und **Waage** ergänzen könne. Denn dieses Gesetz lehrt, wie bei bestimmter Temperatur der Dissoziations- oder Reaktionsgrad α vom Volumen abhängt; es lehrt uns den Wert von $\frac{\partial \alpha}{\partial v}$ kennen. Die Relation (12 a) bestimmt dann $\frac{\partial \alpha}{\partial T}$, gibt somit an, wie der Reaktionsgrad von der Temperatur abhängt. Mithin ist es begreiflich, dass wir so zu der Kenntnis der Temperaturfunktion kommen.

2. Die Funktionen η, ψ und ζ.

Im folgenden setzen wir zur Abkürzung das erste Glied der Gleichgewichtsgleichung (4) (auch für Zustände ohne Gleichgewicht):

$$a \log v + c \log T - \frac{e}{T} + k - \log (m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2}) = \Phi . \tag{13}$$

Diese Grösse Φ können wir Reaktionsdiskriminante nennen.

Betrachten wir die Abhängigkeit dieser Grösse von den Variablen $m_1, m_2 \ldots$ für ein System gegebener Bruttozusammensetzung. Die Beziehung zwischen dieser Zusammensetzung, dem Reaktionsgrad α und den Grössen $m_1, \ldots$ ist durch (7) gegeben.

Wir können jetzt den Zustand unseres Systems in einem T-v-α-Diagramme darstellen. Die α-Achse sei nach rechts, die v-Achse nach oben, die T-Achse nach hinten oder nach vorn gerichtet. Die graphische Darstellung breitet sich in die Richtung der T- und v-Achsen aus bis ins Unendliche; die α-Achse ist endlich; sie breitet sich aus vom Ursprung ($\alpha = 0$) bis zu dem oben angegebenen Maximumwert von α.

Gleichung (4), die wir jetzt schreiben können:

$$\Phi = 0 ,$$

stellt eine Fläche im T-v-α-Raume dar. Diese Fläche, die wir Gleichgewichtsfläche nennen werden, zerteilt den Raum in zwei Hälften; für jeden dieser Teile gilt der Satz: In jedem Teile für sich hat die Grösse Φ dasselbe Vorzeichen; dieses Vorzeichen ist aber in beiden Teilen ein verschiedenes. Dieser Satz ist leicht zu beweisen: In der Gleichgewichtsfläche ist $\Phi = 0$; entfernt sich der Zustand des Systems in einer der α-Achse parallelen Richtung (also bei konstanten v und T) so ist die Grösse von Φ bestimmt durch die Änderung des Gliedes $\log (m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \ldots)$. Gehen wir nun von der Gleichgewichtsfläche aus

[1]) S. 705.

nach rechts, nach grösserem a, so werden laut unserer Annahmen jene Grössen m, die einen positiven Exponenten na haben, grösser, die Variablen mit negativem Exponenten kleiner; der Ausdruck $\log(m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \ldots)$ wird somit grösser und bei dem Maximumwerte von a, wo das m eines der Stoffe mit negativem n verschwindet, unendlich gross. In derselben Weise kann man nachweisen, dass das Glied $\log(m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \ldots)$ abnimmt, wenn wir von der Gleichgewichtsfläche aus nach links gehen, und dass es $-\infty$ wird wenn $a = 0$.

Die Grösse Φ, die die $\log(m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \ldots)$ mit dem negativen Vorzeichen enthält, nimmt somit während der ersten Operation fortwährend ab, bei der zweiten fortwährend zu. Da dies gilt für jedes T und v, haben wir diese Regel: In der linken Hälfte des Raumes ist Φ positiv, in der rechten Hälfte negativ; an den Grenzen (bei endlicher Temperatur und endlichem Volumen) ist Φ $+\infty$ oder $-\infty$.

Mit Hilfe dieses Resultats werden wir nun eine Entropiefunktion aufstellen für einen Zustand, worin kein chemisches Gleichgewicht herrscht.

Wir nehmen per Definitionem als Entropie eines Gasgemisches (das nicht im chemischen Gleichgewichte zu sein braucht), bestehend aus den Mengen (Grammen) m_1, m_2, usw. der Bestandteile bei einer Temperatur T und einem Volumen v dieselbe Funktion η, die nach Gibbs für ein Gemisch unabhängiger Komponenten gilt, und setzen somit:

$$\eta = \Sigma m_1 (c_1 \log T + a_1 \log v - a_1 \log m_1 + h_1).$$

Die Bedeutung der Konstante h_1 werden wir später besprechen. Zunächst werden wir einige Eigenschaften der Funktion η untersuchen. Dafür denken wir uns das Gemisch ausserhalb des Gleichgewichtszustandes; die Reaktion führt es in den Gleichgewichtszustand zurück, und die Mengen der Bestandteile nehmen zu um dm_1, dm_2, usw.; gleichzeitig nimmt, wie wir der Allgemeinheit wegen voraussetzen, v zu um dv, T um dT. Berechnen wir für diese Änderung den Wert der Differenz: $d\eta - \frac{dQ}{T}$.

$$d\eta = \frac{dT}{T} \Sigma m_1 c_1 + \frac{dv}{v} \Sigma m_1 a_1 + \Sigma n_1 \left(c_1 \log T + a_1 \log \frac{v}{m_1} + h_1 - a_1\right) da;$$

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dT}{T} \Sigma m_1 c_1 + \frac{dv}{v} \Sigma m_1 a_1 + \Sigma n_1 \left(\frac{c_1 T_1 + e_1}{T}\right) da.$$

Mit Rücksicht auf (5) und (13) finden wir für die Differenz:

$$d\eta - \frac{dQ}{T} = \Phi d\alpha. \tag{14}$$

Bei dieser Ableitung denken wir uns die Reaktion so langsam fortschreitend, dass T im ganzen System überall gleichgross ist, und dass wir in jedem Momente ε und p aus den Formeln (1) und (2) berechnen können.

Diskussion der Formel (14). Wenn das System rechts von der Gleichgewichtsfläche im T-v-α-Diagramme sich befindet, ist $d\alpha$ negativ. Denn, nehmen wir einen bestimmten Punkt in dieser rechten Hälfte; bleiben T und v konstant, so wird die Reaktion das System nach dem Gleichgewichtszustande bringen, und der das System darstellende Punkt bewegt sich parallel der α-Achse so, dass α abnimmt; legen wir durch den betreffenden Punkt eine Ebene senkrecht auf die α-Achse, so gilt dasselbe für alle Punkte dieser Ebene, die rechts von der Gleichgewichtsfläche liegen. Üben wir von aussen her einen willkürlichen Einfluss auf das System aus, so dass v und T eine unendlich kleine Änderung erfahren, so wird dieser Einfluss für sich den darstellenden Punkt in der auf die α-Achse senkrechten Ebene verschieben; während dieser Verschiebung ändert sich der Reaktion zufolge in jedem Momente die Stelle des darstellenden Punktes so, dass α abnimmt; also ist $d\alpha$ rechts von der Gleichgewichtsfläche fortwährend negativ. Φ ist da, wie wir gesehen haben, auch negativ, mithin ist:

$$d\eta > \frac{dQ}{T}.$$

Links von der Gleichgewichtsfläche sind $d\alpha$ und Φ positiv, also gilt auch da diese Ungleichung.

Für nicht umkehrbare Änderungen ist somit allgemein:

$$d\eta > \frac{dQ}{T}.$$

In der Gleichgewichtsfläche selbst ist $\Phi = 0$ und $d\eta = \frac{dQ}{T}$[1]; allein $d\eta - \frac{dQ}{T}$ würde noch in anderer Weise verschwinden können; nämlich wenn $d\alpha = 0$ ausserhalb des Gleichgewichts m. a W., wenn die Reaktion praktisch stillsteht, wie dies z. B. in einem Gemische von H_2, O_2, und H_2O bei niederer Temperatur der Fall ist; allein in diesem Falle kann man die betrachtete v- und T-Änderung auch für voll-

[1]) In unendlich kleinem Abstande von der Gleichgewichtsfläche ist $\Phi d\alpha$ unendlich klein der zweiten Ordnung.

kommen umkehrbar halten; wir haben somit **ganz allgemein** für **umkehrbare Änderungen:**

$$d\eta = \frac{dQ}{T}.$$

Betrachten wir eine Änderung bei konstanten ε und v, so ist $dQ = 0$, und es wird (14):

$$(d\eta)_{\varepsilon,\,v} = \Phi d\alpha. \tag{15}$$

Wenden wir auf diese Formel oben entwickelte Betrachtungen an, so erhellt: nähert sich das System bei konstanten ε und v dem Gleichgewichtszustand, so nimmt η fortwährend zu und ist beim Gleichgewicht ein Maximum. Das gewöhnliche Prinzip: „Es gibt Gleichgewicht, wenn die Entropie bei konstanten ε und v ein Maximum ist," dass, wie wir oben gesehen haben, in der gewöhnlichen Bedeutung von Entropie auf homogene Systeme nicht anwendbar ist, ist wohl gültig nach der von uns angenommenen Definition der Entropie.

Substituieren wir in (14) für dQ wieder $d\varepsilon + p dv$ und multiplizieren mit $-T$, so resultiert:

$$d\varepsilon - T d\eta + p dv = -T\Phi d\alpha. \tag{16}$$

Für eine Änderung bei konstanten T und v können wir dies schreiben:

$$d(\varepsilon - T\eta)_{v,\,T} = T\Phi d\alpha,$$

oder wenn wir setzen:

$$\varepsilon - T\eta = \psi, \tag{17}$$

$$(d\psi)_{v,\,T} = -T\Phi d\alpha. \tag{18}$$

Eine analoge Diskussion wie die der Formel (14) lehrt uns hier: „Infolge der Reaktion nimmt die Funktion ψ bei konstanten v und T ab, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist; im Gleichgewichte ist ψ ein Minimum." Dieses Prinzip ist bei der gewöhnlichen Definition von ψ nicht gültig.

Für jeden Zustand unseres Systems hat ψ einen bestimmten Wert, dieser ist ausser von m_1, m_2 usw. von zwei andern Variablen abhängig. Um diese passend zu wählen, denken wir uns, dass das System einer unendlich kleinen Änderung unterliegt; dann ist laut (17):

$$d\psi = d\varepsilon - T d\eta - \eta dT,$$

oder mit Rücksicht auf (16):

$$d\psi = -p dv - \eta dT - T\Phi d\alpha.$$

Wählen wir somit v und T als unabhängige Veränderliche nebst m_1, m_2 usw., so haben wir:

$$\frac{\partial \psi}{\partial v} = -p; \quad \frac{\partial \psi}{\partial T} = -\eta. \tag{19}$$

Die Abhängigkeit der ψ von den Grössen m erhellt aus (17), wenn man in dieser Formel die Werte von ε und η substituiert.

In analoger Weise definieren wir eine Funktion ζ. Bringen wir die Änderung, für welche (16) gilt, bei konstanten p und T an, so wird aus dieser Formel:

$$d(\varepsilon - T\eta + pv)_{p,\,T} = -T\Phi d\alpha,$$

oder wenn wir setzen:

$$\varepsilon - T\eta + pv = \zeta, \tag{20}$$

$$(d\zeta)_{p,\,T} = -T\Phi d\alpha. \tag{21}$$

Eine analoge Diskussion wie die der Formel (14) lehrt uns hier: „Infolge der Reaktion nimmt die Funktion ζ bei konstanten p und T ab, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist; im Gleichgewichte ist ζ ein Minimum.“ Auch dieses Prinzip ist bei der gewöhnlichen Definition von ζ nicht gültig.

Um die Veränderlichen, von welchen ζ abhängt, passend zu wählen, betrachten wir abermals eine unendlich kleine Änderung, für diese gilt:

$$d\zeta = d\varepsilon - Td\eta - \eta dT + pdv + vdp,$$

oder mit Rücksicht auf (16):

$$d\zeta = -\eta dT + vdp - T\Phi d\alpha,$$

so dass wir am besten T und p als Variablen nebst m_1, m_2 usw. wählen.

Wir haben somit bei konstanten m_1, m_2 usw.:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial T} = -\eta; \quad \frac{\partial \zeta}{\partial p} = v. \tag{22}$$

Was nun die Konstanten h betrifft: bei unabhängigen Komponenten kann man diese willkürlich wählen, bei reagierenden Komponenten jedoch nicht; denn in diesem Falle gibt es eine Relation zwischen der Grösse k der Gleichgewichtsgleichung und den Konstanten h, nämlich:

$$k = \Sigma(n_1 h_1 - n_1 a_1 - n_1 c_1).$$

Weiter wollen wir hier nicht auf diese Sache eingehen. Nur sei noch auf die Bedeutung der Konstanten hingewiesen; sie bedeuten nämlich die Entropie der Mengeneinheit der reinen Komponenten bei einer Temperatur $T = 1$ und einem Volumen $v = 1$.

II. Thermodynamische Funktionen für Flüssigkeitsgemische.

1. Druck, Energie und Entropie eines Flüssigkeitsgemisches unabhängiger Komponenten.

In der Einleitung nannten wir schon die Lorentzsche Methode zur Bestimmung der thermodynamischen Funktionen für Gemische unabhängiger Komponenten im Flüssigkeitszustand. Wenden wir diese Methode an zur Berechnung der Energie und der Entropie dieser Gemische in Funktion von v, T und der Zusammensetzung. Diese Grössen werden uns im Laufe unserer Betrachtungen nützlich sein. Wir nehmen somit für das Gemisch, das aus den Mengen $m_1, m_2 \ldots$ der Komponenten besteht, eine Zustandsgleichung an, die wir zum Teile unbestimmt lassen, und schreiben:

$$p = \frac{T}{v} \Sigma a_1 m_1 + q. \tag{23}$$

Das Glied q ist das Mass der Abweichung des Gemisches von den idealen Gasgesetzen und ist eine Funktion von v, T und der Zusammensetzung.

Zunächst berechnen wir die Energie. Nennen wir die Energie bei so grossem Volumen, dass die Gasgesetze gelten, ε_V, welche Grösse durch (1) gegeben ist, so finden wir bei kleinem Volumen v:

$$\varepsilon = \varepsilon_V - \int_v^V \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} dv. \tag{24}$$

Nach einer bekannten thermodynamischen Relation, die wir oben schon anwandten, ist:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T} - p.$$

Das zweite Glied dieser Gleichung können wir nach (23) berechnen, wir finden:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} = T \frac{\partial q}{\partial T} - q. \tag{25}$$

Substituieren wir (25) und den Wert von ε_V, den (1) ergibt, in (24), so finden wir für die Energie bei willkürlicher Dichte:

$$\varepsilon = \Sigma m_1 (c_1 T + e_1) - \int_v^\infty \left(T \frac{\partial q}{\partial T} - q \right) dv, \tag{26}$$

worin wir als obere Grenze des Integrals ∞ geschrieben haben, da die Abweichung von den Gasgesetzen desto geringer ist, je grösser V ist.

Aus (26) erhellt, dass die Grösse der Energie von der Abweichung von den Gasgesetzen abhängig ist.

Dieselbe Rechnung wenden wir an zur Bestimmung der Entropie. Nennen wir die Entropie im Gaszustande η_V, so ist diese Grösse durch (3) bestimmt. Ferner ist nach der Definition das Differential der Entropie:

$$d\eta = \frac{d\varepsilon + p\,dv}{T} = \frac{1}{T}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}dT + \frac{1}{T}\left(p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)dv,$$

so dass wir schreiben können:

$$\frac{\partial \eta}{\partial v} = \frac{1}{T}\left(p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right); \quad \frac{\partial \eta}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}. \tag{27}$$

Denken wir uns jetzt das Gemisch bei konstanter Temperatur zu einem kleinen Volumen v zusammengepresst, so ist die Entropie:

$$\eta = \eta_V - \int_v^V \frac{1}{T}\left(p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)dv, \tag{28}$$

oder nach (12):

$$\eta = \eta_V - \int_v^V \frac{\partial p}{\partial T}dv, \tag{29}$$

nach (23):

$$\eta = \eta_V - \int_v^V \left(\frac{\Sigma m_1 a_1}{v} + \frac{\partial q}{\partial T}\right)dv,$$

oder:

$$\eta = \eta_V + \left(\log\frac{v}{V}\right)\Sigma m_1 a_1 - \int_v^V \frac{\partial q}{\partial T}dv,$$

oder nach Substitution von (3):

$$\eta = \Sigma m_1 (c_1 \log T + a_1 \log v - a_1 \log m_1 + h_1) - \int_v^\infty \frac{\partial q}{\partial T}dv, \tag{30}$$

worin wir aus oben angegebenem Grunde für die obere Grenze des Integrals ∞ geschrieben haben.

2. Gemische reagierender Komponenten. Die Gleichgewichtsbedingung.

Wir werden jetzt die Gleichgewichtsbedingung für Flüssigkeiten, in welchen nur eine Reaktion möglich ist, nach derselben allgemeinen Methode, die wir bei Gasen angewandt haben, ableiten. Zu diesem Zwecke setzen wir voraus, dass die Formeln (23) und (26), die den Druck und die Energie als Funktion von v, T und der Zusammensetzung bestimmen, auch für Flüssigkeiten mit reagierenden Komponenten gelten, wie wir es auch für die analogen Formeln bei Gasen

getan haben. Diese Voraussetzung ist ohne Zweifel zulässig, wenn man eine Zustandsgleichung, die sich auf kinetischen Betrachtungen stützt, anwendet, da diese Betrachtungen hier dieselben sind wie für Systeme von unabhängigen Komponenten, es möge chemisches Gleichgewicht herrschen oder nicht.

Betrachten wir wieder zwei Gleichgewichtszustände, die unendlich dicht beieinander liegen, und sei dQ die Wärmenge, die wir für den Übergang vom ersten Zustand in den zweiten zuführen müssen. Berechnen wir den Wert des Ausdrucks $\frac{dQ}{T}\cdot$ Auch hier gelten die Bemerkungen, die wir im analogen Falle bei Gasen gemacht haben. Die Nettozusammensetzung drücken wir aus durch α, in (7) definiert; T ist wieder eine Funktion von α und v; für eine beliebige Funktion von α gilt beim Differenzieren nach dieser Variablen Gleichung (8). Wir haben jetzt:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{d\varepsilon + p\,dv}{T} = \frac{1}{T}\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha}d\alpha + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} + p\right)dv.$$

Wenn es Gleichgewicht gibt, gilt nach dem zweiten Hauptsatz die Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial \alpha}\left\{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} + p\right)\right\} = \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha}\right). \tag{31}$$

Bei der Ausführung der angedeuteten Differentiationen werden wir folgende Bezeichnung, die im einfachen Falle der Gase nicht notwendig war, einführen. Ein Strich oberhalb eines Differentialquotienten bedeutet, dass man beim Differenzieren vom ersten Gleichgewichtszustande in den zweiten übergeht; bei dieser Differentiation bleibt **eine** Grösse, entweder α oder v, konstant. Bei Grössen wie p, ε und q, die Funktionen von v, T und α sind, werden wir auch Differentialquotienten benutzen, bei denen **zwei** dieser Grössen konstant gedacht werden, und dies jedesmal in der gewöhnlichen Weise durch Indices andeuten. Bei dieser Bezeichnungsweise haben wir z. B. offenbar:

$$\overline{\left(\frac{\partial p}{\partial \alpha}\right)_v} = \left(\frac{\partial p}{\partial \alpha}\right)_{v,T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\alpha,v}\overline{\left(\frac{\partial T}{\partial \alpha}\right)_v}.$$

Führen wir jetzt die in (31) angedeuteten Differentiationen aus, dann erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha}\right)_{v,T}\overline{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_\alpha} &= \left(\frac{\partial p}{\partial \alpha}\right)_{v,T} \\ &+ \frac{1}{T}\left\{-\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{\alpha,T} + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\alpha,v} - p\right\}\overline{\left(\frac{\partial T}{\partial \alpha}\right)_v}. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Jetzt führen wir unsere Annahme ein, die Gleichungen (23) und (26) seien auch gültig für Systeme mit reagierenden Komponenten. Differenzierung dieser Gleichungen gibt mit Beachtung der Relationen (5):

$$\left.\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha}\right)_{v,T} &= cT + e - \int_v^\infty \left\{T\left(\frac{\partial^2 q}{\partial T \partial \alpha}\right)_v - \left(\frac{\partial q}{\partial \alpha}\right)_{v,T}\right\} dv, \\
\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{\alpha,T} &= T\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{\alpha,v} - q, \\
\left(\frac{\partial p}{\partial \alpha}\right)_{v,T} &= \frac{aT}{v} + \left(\frac{\partial q}{\partial \alpha}\right)_{v,T}, \\
\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,\alpha} &= \frac{\Sigma a_1 m_1}{v} + \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{v,\alpha}.
\end{aligned}\right\} \quad (33)$$

Aus diesen Beziehungen erhellt, dass der Koeffizient von $\overline{\left(\frac{\partial T}{\partial \alpha}\right)_v}$ in (32) verschwindet; wir können somit diese Gleichung schreiben:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \alpha}\right)_{v,T} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha}\right)_{v,T} \overline{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_\alpha} = 0, \quad (34)$$

eine Relation, die wir später benutzen werden.

Substituieren wir die Werte (33) in (32), so resultiert nach Division durch T:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{a}{v} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial q}{\partial \alpha}\right)_{v,T} \\
&+ \left[\frac{c}{T} + \frac{e}{T^2} - \frac{1}{T^2}\int_v^\infty \left\{T\left(\frac{\partial^2 q}{\partial \alpha \partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial q}{\partial \alpha}\right)_{v,T}\right\} dv\right] \overline{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_\alpha} = 0.
\end{aligned}\right\} \quad (35)$$

Für den Gaszustand, wo q und seine Derivierten verschwinden, verwandelt sich diese Formel gehörig in (9).

Bevor wir zur Integration von (35) schreiten, werden wir noch diese Gleichung, wie wir dies auch für gasförmige Systeme taten, in anderer Weise ableiten. Wir gehen wieder von der damals angewandten thermodynamischen Relation (12) aus, die wir mit Hilfe der jetzigen Bezeichnung schreiben:

$$\overline{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T} = T\overline{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v} - p, \quad (36)$$

oder:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{\alpha,T} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha}\right)_{v,T} \overline{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial v}\right)_T} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\alpha,v} + T\left(\frac{\partial p}{\partial \alpha}\right)_{v,T} \overline{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_v} - p,$$

woraus:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha}\right)_{v,T} \frac{\overline{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial v}\right)_T}}{\overline{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_v}} = T\left(\frac{\partial p}{\partial \alpha}\right)_{v,T} + \left\{-\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{\alpha,T} + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\alpha,v} - p\right\}\overline{\left(\frac{\partial T}{\partial \alpha}\right)_v}.$$

Transformieren wir das erste Glied mit Hilfe der bekannten analytischen Relation, die wir oben im entsprechenden Falle auch anwandten, so resultiert, nach Division durch T, (32) und somit auch (35).

Um jetzt (35) zu integrieren, führen wir neue Veränderliche ein; gleichzeitig denken wir uns wieder wie oben die Gleichgewichtsbedingung ausgedrückt in den Grössen m_1, m_2 usw. statt in α. Setzen wir nun:

$$x = \frac{1}{T}\int_v^\infty \left(\frac{\partial q}{\partial \alpha}\right)_{v,T} dv,$$

und:

$$y = a \log v + c \log T - \frac{e}{T}. \tag{37 a}$$

In dieser Formel (37a) für x wird diese Grösse angegeben als Funktion von α, v und T; die in dieser Formel angedeutete Integration wird ausgeführt bei konstanten α und T. Speziell nehmen wir x für einen Gleichgewichtszustand für dieses bestimmte α. Wir können dann noch, indem wir uns α (also m_1, m_2 usw.) konstant denken, v abändern, was eine Änderung von T bedingt, da das Gleichgewicht erhalten werden soll. Differenzieren wir unter diesen Umständen die Gleichung (37a), dann erhalten wir:

$$\overline{(dx)}_{m_1, m_2 \ldots} = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial q}{\partial \alpha}\right)_{v,T} dv$$

$$+ \left[\frac{1}{T^2}\int_v^\infty \left\{T\left(\frac{\partial^2 q}{\partial \alpha\, \partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial q}{\partial \alpha}\right)_{v,T}\right\} dv\right] \overline{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_\alpha} dv$$

und:

$$\overline{(dy)}_{m_1, m_2 \ldots} = \left\{\frac{a}{v} + \frac{cT + e}{T^2}\overline{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_\alpha}\right\} dv.$$

Substituieren wir diese Werte in (35), so resultiert:

$$\overline{(dy)}_{m_1, m_2 \ldots} - \overline{(dx)}_{m_1, m_2 \ldots} = 0.$$

Integriert für konstante Werte von m_1, $m_2 \ldots$:

$$y - x = F(m_1, m_2 \ldots).$$

Substitution von (37a) ergibt als Gleichgewichtsbedingung:

$$a \log v + c \log T - \frac{e}{T} - \frac{1}{T}\int_v^\infty \frac{\partial q}{\partial \alpha}\, dv - F(m_1, m_2 \ldots) = 0\,^{1)}. \qquad (37)$$

Die Funktion F ist unabhängig von v und T. Zur Bestimmung dieser Funktion beachte man folgendes: Die Formel (37) ist die Gleichgewichtsbedingung für beliebiges Volumen, auch für gasförmige Systeme. Bei sehr grossem v muss sie sich somit verwandeln in (4); unter diesen Umständen nähert sich $\frac{\partial q}{\partial \alpha}$ Null; mithin verschwindet das Integral. Die Funktion ändert sich nicht, mithin haben wir:

$$F = n_1 a_1 \log m_1 + n_2 a_2 \log m_2 + \ldots - k.$$

Also ist die Gleichgewichtsbedingung:

$$a \log v + c \log T - \frac{e}{T} - \frac{1}{T}\int_v^\infty \frac{\partial q}{\partial \alpha}\, dv + k - \log(m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \ldots) = 0. \qquad (38)$$

Im folgenden setzen wir zur Abkürzung (auch für Zustände ohne Gleichgewicht):

$$\left.\begin{aligned} a \log v + c \log T - \frac{e}{T} - \frac{1}{T}\int_v^\infty \frac{\partial q}{\partial \alpha}\, dv + k - \log(m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \ldots) = \\ = \Phi - \frac{1}{T}\int_v^\infty \frac{\partial q}{\partial \alpha}\, dv = \varphi. \end{aligned}\right\} \qquad (39)$$

3. Die Funktionen η, ψ und ζ.

Jetzt können wir die graphische Darstellung[2]), die wir oben für den Gaszustand entwarfen, ausbreiten auf kleinere Volumina; man denke sich die Gleichgewichtsfläche $\varphi = 0$, die für grosses v übergeht in $\Phi = 0$.

Setzen wir nun voraus (was überaus wahrscheinlich ist), dass auch bei kleinerem v bei bestimmten v und T nur ein Zustand wahren Gleichgewichts möglich ist, so wird eine der α-Achse parallele Gerade die Fläche nur in einem Punkte schneiden. Die Fläche zerteilt somit den ganzen v-T-α-Raum in eine rechte und eine linke Hälfte.

---

[1]) Im folgenden lassen wir die Indices bei partiellen Differentialquotienten wie $\frac{\partial q}{\partial \alpha}$ weg, wenn Verwechslung ausgeschlossen ist.

[2]) Man beachte, dass dieses v-T-α-Diagramm für bestimmte Mengen von M_1, M_2 usw. konstruiert ist.

Seien nun P und Q zwei Punkte in der rechten Hälfte, der erste bei so grossem Volumen, dass man es dort mit einem Gase zu tun hat, der zweite sei beliebig gewählt. Man kann von P nach Q gehen, ohne die Fläche zu schneiden. Auf diesem Wege verschwindet φ niemals (denn dann würde Gleichgewicht vorliegen, was nur in der Fläche der Fall ist); also muss φ in P und Q dasselbe Vorzeichen haben. In P ist φ aber negativ, wie wir oben fanden, also ist dies auch in Q der Fall. Also ist φ überall rechts von der Gleichgewichtsfläche negativ, und ebenso links von ihr positiv.

Nun lehrt aber die oben für den Gaszustand entwickelte Betrachtung, dass α in der rechten Hälfte der Reaktion zufolge fortwährend abnimmt, während es in der linken zunimmt; hier ist somit $d\alpha$ positiv, dort negativ. Es gilt somit für das ganze Diagramm der Satz: Die Reaktionsdiskriminante hat dasselbe Vorzeichen wie $d\alpha$.

Mit Hilfe dieses Resultats können wir auch für flüssige Gemische reagierender Komponenten die Definition der Entropie erweitern und ihnen ausserhalb des Gleichgewichtszustandes eine Entropie zuschreiben. Wir definieren die Entropie eines Gemisches von beliebiger Dichte, das aus den Mengen (Grammen) m_1, m_2 usw. der Komponenten besteht und das ein Volumen v und eine Temperatur T hat, folgendermassen:

$$\eta = \Sigma m_1 (c_1 \log T + a_1 \log v - a_1 \log m_1 + h_1) - \int_v^\infty \frac{\partial q}{\partial T} dv. \tag{30}$$

Für grosses v wird dies η_V (3), indem:

$$\frac{\partial \eta}{\partial v} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} + p\right); \quad \frac{\partial \eta}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}. \tag{27}$$

Berechnen wir wieder für eine unendlich kleine Zustandsänderung die Differenz $d\eta - \frac{dQ}{T}$.

Wir erhalten leicht:

$$d\eta - \frac{dQ}{T} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \alpha} - \frac{1}{T}\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha}\right) d\alpha. \tag{40}$$

Nach (30) und (5) haben wir:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \alpha} = c \log T + a \log v + h - a - \int_v^\infty \frac{\partial^2 q}{\partial \alpha \partial T} dv - \log (m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \cdots);$$

nach (26) und (5):

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} = cT + e - \int_v^\infty \left(T \frac{\partial^2 q}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial q}{\partial \alpha} \right) dv \cdot$$

Mithin erhalten wir nach (39) für die betreffende Differenz:

$$d\eta - \frac{dQ}{T} = \varphi d\alpha. \tag{41}$$

Da φ immer dasselbe Vorzeichen hat wie $d\alpha$, ist die Differenz immer positiv; sie ist gleich Null, wenn $\varphi = 0$, mit andern Worten, wenn es Gleichgewicht gibt, oder wenn $d\alpha = 0$, mit andern Worten, wenn die Reaktion praktisch still steht, in welchen Fällen die betrachtete Zustandsänderung umkehrbar ist. Es ist somit ganz allgemein: für nicht umkehrbare Änderungen $d\eta > \frac{dQ}{T}$, für umkehrbare Änderungen $d\eta = \frac{dQ}{T}$. Für eine Zustandsänderung bei konstanter Energie und konstantem Volumen folgt hieraus: $(d\eta)_{\varepsilon, v}$ ist überall positiv, ausgenommen wenn es Gleichgewicht gibt; dann ist $(d\eta)_{\varepsilon, v} = 0$. Man kann dies dahin aussagen: Es gibt Gleichgewicht, wenn die Entropie bei konstanten ε und v ein Maximum ist.

Setzen wir in (41) für dQ wieder $d\varepsilon + pdv$ ein und multiplizieren mit $-T$, so erhalten wir:

$$d\varepsilon - Td\eta + pdv = -T\varphi d\alpha. \tag{42}$$

Für eine Änderung bei konstanten v und T können wir dies schreiben:

$$d(\varepsilon - T\eta)_{v,T} = -T\varphi d\alpha,$$

oder wenn wir setzen:

$$\varepsilon - T\eta = \psi, \tag{43}$$

$$(d\psi)_{v,T} = -T\varphi d\alpha.$$

Die oben dargelegte Betrachtungsweise ergibt hier: Infolge der Reaktion nimmt die Funktion ψ bei konstanten v und T ab, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist, im Gleichgewichtszustand ist ψ ein Minimum.

Am besten wählen wir bei der Betrachtung von ψ nebst der Zusammensetzung v und T als unabhängige Variable; dann haben wir:

$$\frac{\partial \psi}{\partial v} = -p; \quad \frac{\partial \psi}{\partial T} = -\eta. \tag{43a}$$

Aus (43), (26) und (30) erhalten wir nun:

$$\psi = \Sigma m_1 (c_1 T - c_1 T \log T - a_1 T \log v + a_1 T \log m_1 - h_1 T + e_1) + \\ + \int_v^\infty q dv.$$

Setzen wir:

$$c_1 T - c_1 T \log T - h_1 T + e_1 = \omega_1 \tag{44a}$$

usw., dann können wir schreiben:

$$\psi = \Sigma m_1 \omega_1 - T \Sigma m_1 a_1 \log \frac{v}{m_1} + \int_v^\infty q\,dv. \tag{44}$$

Bleiben bei der Änderung, für welche (42) gilt, p und T konstant, so haben wir:

$$d(\varepsilon - T\eta + pv) = - T\varphi d\alpha.$$

Setzen wir: $\varepsilon - T\eta + pv = \zeta,$ (45)

so können wir schreiben:

$$(d\zeta)_{p,T} = - T\varphi d\alpha. \tag{45b}$$

Die Diskussion der letzten Formel lehrt: Infolge der Reaktion bei konstanten p und T nimmt die Funktion ζ ab, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist, im Gleichgewichte ist ζ ein Minimum. (Unsere drei Gleichgewichtsprinzipien sind, wie wir schon gesehen haben, bei der gewöhnlichen Definition der thermodynamischen Funktionen nicht gültig.)

Am besten wählen wir bei der Betrachtung von ζ, nebst der Zusammensetzung, p und T als unabhängige Variable, indem:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial p} = v; \qquad \frac{\partial \zeta}{\partial T} = -\eta. \tag{45a}$$

Setzen wir die Werte von ε, η und p aus (26), (30) und (23) in (45) ein, dann erhalten wir ζ ausgedrückt in v, T und der Zusammensetzung, was nicht vorteilhaft ist. Um ζ als Funktion von p, T und der Zusammensetzung zu erhalten, werden wir uns der Methode bedienen, die, wie wir schon sagten, von Schreinemakers angewandt wurde auf Gemische unabhängiger Komponenten, und die, wie nach obenstehendem sofort erhellt, auch anwendbar ist auf Gemische mit reagierenden Komponenten, wenn wir die Definition von ζ, wie oben, erweitern[1]). Für das Gemisch im Gaszustande haben wir gemäss (20), (3) und (1):

$$\zeta_V = \Sigma m_1 (c_1 T + e_1 - c_1 T \log T - a_1 T \log V + a_1 T \log m_1 - h_1 T) + PV.$$

Eliminieren wir V mit Hilfe von (2), und beachten wir (44a), so erhalten wir:

$$\zeta_V = \Sigma m_1 \omega_1 + T \Sigma a_1 m_1 \left(1 + \log \frac{m_1}{\Sigma a_1 m_1} + \log \frac{P}{T}\right). \tag{46}$$

Für grössere Dichte haben wir nach (45a):

---

[1]) Über eine Methode zur Elimination von v vgl. Lorentz, Abh. I, 242.

$$\zeta = \zeta_V + \int_P^p v\,dp,$$

worin P der Druck im Gaszustande, p einen beliebigen Druck bei grösserer Dichte bezeichnet. Zur Bestimmung von v nehmen wir die Zustandsgleichung an:

$$v = \frac{T\Sigma a_1 m_1}{p} + w, \tag{47}$$

worin w eine Funktion von p, T und $m_1, m_2 \ldots$ ist. Wir erhalten somit:

$$\zeta = \zeta_V + T\log\left(\frac{p}{P}\right)\Sigma a_1 m_1 + \int_P^p w\,dp,$$

oder wenn wir den Wert von ζ_V substituieren:

$$\zeta = \Sigma m_1 \omega_1 + T\Sigma a_1 m_1\left(1 + \log\frac{m_1}{\Sigma a_1 m_1} + \log\frac{p}{T}\right) + \int_0^p w\,dp\,[1], \tag{48}$$

worin wir aus bekanntem Grunde für die untere Grenze des Integrals Null geschrieben haben.

Wir haben in unsern Darlegungen die Zusammensetzung durch Masseneinheiten bestimmt; wählen wir Mole als Einheiten, so bleiben, abgesehen von etwaigen Vereinfachungen, unsere sämtlichen Formeln formell ungeändert, wenn wir die Konstanten c_1, a_1, h_1 und e_1 usw. (und die Symbole, welche diese Grössen implizite enthalten), sowie die Konstante k und die Funktion w auf Mole beziehen. Die Konstanten a_1 werden dann alle gleich R; die Grössen n_1 usw. müssen durch das Molekulargewicht der betreffenden Stoffe dividiert werden.

Diese Einführung von Moleneinheiten vereinfacht am meisten die Formel, welche ζ als Funktion von p, T und m_1, m_2 usw. bestimmt. Es wird nämlich aus dieser Formel:

$$\zeta = \Sigma m_1 \omega_1 + RT\Sigma m_1\left(1 + \log\frac{m_1}{\Sigma m_1} + \log\frac{p}{RT}\right) + \int_0^p w\,dp. \tag{49}$$

Setzen wir noch[2]):

$$\omega_1 + RT + RT\log\frac{p}{RT} = C_1 \quad \text{usw.}, \tag{50a}$$

so erhalten wir:

---

[1]) Nach (45b) ist $\varphi = \Sigma n_1 \left(\frac{\partial \zeta}{\partial m_1}\right)_{p,\,T}$. Wenden wir für diese Differentiation (48) an, so erhalten wir φ als Funktion von p, T und der Zusammensetzung.

[2]) Vgl. F. A. H. Schreinemakers, Heterogene Gleichgewichte III, 1, 258 (1911).

$$\zeta = \Sigma m_1 C_1 + RT\Sigma m_1 \log \frac{m_1}{\Sigma m_1} + \int_0^p w\,dp\,. \tag{50}$$

4. Andere Ableitung der Gleichgewichtsbedingung.

Nach obigen Darlegungen möge hier noch eine elegante Ableitung der Gleichgewichtsbedingung, die ich Herrn Prof. Lorentz verdanke, und die sich obigen Betrachtungen anschliesst, eine Stelle finden.

Unsern Ausgangspunkt bildet die Beziehung (34):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \alpha}\right)_{v,T} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha}\right)_{v,T} \overline{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_\alpha} = 0\,, \tag{34}$$

die, wie wir sahen, sofort aus (36) und unserer Voraussetzung:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{\alpha,T} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\alpha,v} - p \tag{34a}$$

folgt. Das Gleichgewichtsproblem für Flüssigkeiten ist durch (34) vollkommen gelöst, wenn die Gleichgewichtsbedingung für Gase bekannt ist. Denn, da p und ε als Funktionen von v, T und α gegeben sind, können wir (34) betrachten als Differentialgleichung einer Gleichgewichtskurve v, T (α konstant); diese Kurve ist bekannt, wenn einer ihrer Punkte (im Gaszustande) bekannt ist. Um zu einer Integralgleichung zu gelangen, können wir einen andern Weg als früher einschlagen.

Wir definieren für ein Gasgemisch, also für grosses v eine Funktion ψ durch die Gleichung:

$$\psi = \varepsilon - T\eta\,,$$

wo ε durch (1) und η durch (3) definiert sind. Hieraus folgt mittels einfacher Berechnung:

$$p = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_{\alpha,T}, \tag{51}$$

$$\varepsilon = \psi - T\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_{\alpha,v}. \tag{52}$$

Die oben abgeleitete Gleichgewichtsbedingung für gasförmige Systeme kann geschrieben werden:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_{v,T} = 0\,; \tag{53}$$

(51), (52) und (53) gelten vorläufig nur für grosses v.

Wir definieren jetzt ψ für kleineres v auch durch (51); hieraus folgt:

$$\psi = \psi_V + \int_\infty^V p dv, \tag{54}$$

bei welcher Integration α und T konstant gedacht werden. Aus dieser Definition folgt unmittelbar, dass auch (52) für kleines v gilt; denn substituieren wir (51) in (34a), so wird hieraus:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{\alpha, T} - \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_{\alpha, T} + T\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v \partial T}\right)_\alpha = 0,$$

was wir schreiben können:

$$\frac{\partial}{\partial v}\left[\varepsilon + T\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_{\alpha, v} - \psi\right]_{\alpha, T} = 0;$$

integriert:

$$\varepsilon + T\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_{\alpha, v} - \psi = f(\alpha, T).$$

Diese Formel gilt für beliebige Volumina; für grosses v muss sie (52) ergeben, woraus erhellt, dass:

$$f(\alpha, T) = 0,$$

und dass somit (52) für beliebige Volumina gilt.

Jetzt substituieren wir (51) und (52) in (34). Wir erhalten:

$$-\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \alpha \partial v}\right)_T + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_{v, T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_\alpha - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \alpha \partial T}\right)_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_\alpha = 0,$$

oder:

$$-\left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_{v, T}\right]_\alpha + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_{v, T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_\alpha = 0,$$

oder:

$$\left[\frac{\partial \log\left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_{v, T}}{\partial v}\right]_\alpha = \left(\frac{\partial \log T}{\partial v}\right)_\alpha.$$

Integriert längs einer Gleichgewichtskurve α = konstant:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_{v, T} = T f(\alpha),$$

wo f nur von α abhängt. Da diese Beziehung für grosses v, wo das zweite Glied sich nicht ändert, sich in (53) verwandeln soll, erhellt, dass

$$f(\alpha) = 0,$$

und dass die Gleichgewichtsbedingung für beliebige Dichte ist:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_{v, T} = 0,$$

welches Resultat mit oben erhaltenem übereinstimmt.

Ferner sind leicht die Funktionen η und ζ zu definieren, und die Eigenschaften dieser Funktionen abzuleiten, wie wir dies oben taten.

5. Bestätigung der oben entwickelten Theorie.

Eine Bestätigung obiger Theorie verdanke ich noch Herrn Prof. Lorentz, der in anderer Weise zu demselben Resultate gelangt. Die Betrachtung ist kurz wie folgt: Im betrachteten Gemische werden die Komponenten unter dem Einfluss der Schwerkraft und der Reaktion über die verschiedenen Schichten einer vertikalen Säule sich ebenso verteilen, wie sie es machen würden, wenn keine Reaktion möglich wäre. Dieser Ausgangspunkt tritt an die Stelle unserer frühern Annahme, dass die Energie eines Gemisches von reagierenden Komponenten in derselben Weise von v, T und der Zusammensetzung abhängt, wie dies bei einem Gemische unabhängiger Komponenten der Fall ist, oder an die Stelle unserer Formel (34a).

Wir definieren jetzt ψ für ein Gemisch reagierender Komponenten wie für ein Gemisch unabhängiger Komponenten. Hieraus folgt, wie wir zeigen werden, dass, wenn das Gleichgewicht in einem gasförmigen Gemisch durch die Gleichung:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_{v, T} = 0$$

ausgedrückt wird, dieselbe Gleichung für das Gleichgewicht bei grössern Dichten gilt.

Aus unserer Annahme in betreff der Verteilung der Komponenten unter dem Einfluss der Schwerkraft folgt nämlich, dass die Summe der „freien Energie“ (der oben definierten ψ) und der potentiellen Energie der Schwerkraft gegenüber im Gleichgewichtszustande ein Minimum ist, vorausgesetzt, dass das Gemisch auf konstanter Temperatur erhalten wird und in einem Gefäss mit starren Wänden eingesperrt ist. Die Minimumbedingung erheischt, dass die Summe der freien und potentiellen Energie bei einer unendlich kleinen Änderung in der Distribution der Komponenten (ohne chemischen Umsatz) sich nicht ändert (A).

Seien nun P und Q die beiden Systeme, die sich beim chemischen Umsatz ineinander verwandeln, und sei α die Veränderliche, die, wie oben, angibt, wie weit die Reaktion fortgeschritten sei.

Fig. 2.

Betrachten wir die zwei unendlich dünnen Schichten S_1 und S_2 in verschiedener Höhe der Säule, und nehmen wir folgenden Kreisprozess an:

a. In S_1 verwandelt sich eine unendlich kleine Menge p von P in Q.

b. Diese Menge von Q geht von S_1 nach S_2.

c. In der Schicht S_2 verwandelt sie sich wieder in das System P.

d. Die Menge p des Systems P geht von S_2 nach S_1.

Während dieses Prozesses ändert sich nichts am Volumen von S_1 und S_2, noch am Zustand der andern Schichten.

Am Ende des Prozesses ist die Summe der freien und potentiellen Energie wieder gleich gross wie am Anfang. Nach (A) hat sich jedoch die Summe bei b[1]) und d nicht geändert. Also müssen die Änderungen bei a und c einander gleich sein mit entgegengesetztem Vorzeichen. Hieraus folgt, dass die Änderungen bei a und c einander gleich sind, wenn man die Richtung von c umkehrt, wenn sich somit auch in der Schicht S_2 die Menge p des Systems P in Q verwandelt.

Da nun die potentielle Energie bei einer Verwandlung im Innern einer unendlich dünnen Schicht sich nicht ändert, gelangen wir zu dem Schlusse:

Wenn ein Gemisch unter dem Einfluss der Schwerkraft sich im Gleichgewichtszustande befindet (wo nach den thermodynamischen Prinzipien in jeder Höhe chemisches Gleichgewicht herrscht), so ist die Variation von ψ, die von einem bestimmten unendlich kleinen Umsatz verursacht wird (bei konstantem v und T), in jeder Höhe dieselbe.

Sei nun das Gemisch im obern Teile der Säule gasförmig. Wir wissen aus unsern frühern Darlegungen, dass die betreffende Änderung dort gleich Null ist, also muss sie auf jeder Höhe gleich Null sein; m. a. W., da die Gleichgewichtsbedingung für ein Gasgemisch durch die Gleichung:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_{v,T} = 0$$

ausgedrückt wird, muss sie auch für grössere Dichten durch diese Gleichung ausgedrückt werden.

Dass die bei dieser Betrachtung gewählte Definition von ψ nicht im Widerspruch ist mit der gewöhnlichen thermodynamischen Definition der freien Energie, erhellt aus folgender Überlegung. Bringen wir am Volumen unseres Gemisches, das wir jetzt als der Schwerkraft nicht

[1]) Man beachte folgendes: Indem b sich abspielt, ist das Gleichgewicht durch a unendlich wenig gestört. Die Änderung der Summe von freier und potentieller Energie bei b wird aber nur um einen Betrag der zweiten Ordnung differieren können von der Änderung, die man bei b haben würde, wenn das Gleichgewicht nicht zuvor gestört wäre; also darf sie, da wir Grössen der zweiten Ordnung vernachlässigen dürfen, gleich der Änderung im letzten Falle, also gleich Null gesetzt werden.

unterworfen, also als homogen betrachten, eine kleine Änderung bei konstanter Temperatur an, so dass das Gemisch im Gleichgewicht bleibt (im allgemeinen wird α sich somit ändern), dann wird auch ψ einer Änderung unterliegen; nun muss nach der gewöhnlichen Definition der freien Energie ψ:

$$\left(\frac{\partial \overline{\psi}}{\partial v}\right)_T = -p$$

sein. Dieser Gleichung genügt aber auch unsere Funktion ψ. Man hat nämlich, wenn nebst v auch α variiert:

$$\left(\frac{\partial \overline{\psi}}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_{\alpha, T} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_{v, T} \left(\frac{\partial \overline{\alpha}}{\partial v}\right)_T.$$

Nun ist, wie wir sahen:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_{v, T} = 0;$$

also:

$$\left(\frac{\partial \overline{\psi}}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_{\alpha, T},$$

und dies ist gleich $-p$, da wir ψ definiert haben wie für ein Gemisch unabhängiger Komponenten.

III. Verallgemeinerung der Theorie. Allgemeine Anwendungen.

1. Verallgemeinerung der Theorie.

Bis jetzt betrachteten wir Gemische, in denen nur eine Reaktion möglich ist, und die keine indifferenten Stoffe enthalten; jetzt werden wir beliebige Gemische heranziehen.

Zunächst betrachten wir Gemische mit nur einer Reaktion, in denen aber indifferente Stoffe anwesend sind. Im Gaszustande haben diese keinen Einfluss auf das Gleichgewicht, und treten die Mengen dieser Stoffe nicht in der Gleichgewichtsbedingung auf. Dies leuchtet ein aus folgender Überlegung: Leiten wir für diesen Fall die Gleichgewichtsbedingung ab, wie wir es oben taten für Gemische ohne Beimengungen, so finden wir dieselbe Differentialgleichung (9) wie oben; diese Gleichung enthält die Mengen der indifferenten Stoffe nicht. Die Integration fördert eine Funktion der Zusammensetzung:

$$F(m_1, m_2 \ldots)$$

zutage; die Form dieser Funktion bestimmen wir durch Identifizierung mit dem Gesetze von Guldberg und Waage; nach diesem Gesetze enthält die Funktion F die Mengen der indifferenten Bestandteile nicht, wir erhalten somit dieselbe Gleichung (4) wie oben. Alle oben abge-

leiteten Formeln bleiben gültig, wenn man die indifferenten Stoffe in die Reaktionsgleichung mit dem Koeffizienten Null aufnimmt.

Dasselbe Resultat ergibt folgende einfache, rein thermodynamische Betrachtung. Wir denken uns das Gemisch in einem Zylinder eingesperrt; dieser ist durch eine starre Wand, die durchdringlich ist für alle reagierenden Stoffe, undurchdringlich für die Beimengung, in zwei Teile geteilt; die Beimengung ist nur in einer der beiden Zylinderhälften anwesend. Nehmen wir nun an, dass auf einer Seite der Wand chemisches Gleichgewicht herrscht, und dass es auch mechanisches Gleichgewicht gibt, d. h., dass die reagierenden Gase beiderseits gleich grosse partielle Drucke haben. Dann muss es auch auf der andern Seite der Wand chemisches Gleichgewicht geben; sonst würde ja die Reaktion fortschreiten und das mechanische Gleichgewicht stören; somit würde nie totales Gleichgewicht herrschen, was den Prinzipien der Thermodynamik widerspricht. Die reagierenden Gase sind somit beiderseits in chemischem Gleichgewichte bei gleichen partiellen Drucken, oder bei beiderseits gleichen Konzentrationen. Die Konzentrationen der Gase, worin die Beimengung anwesend ist, genügen somit der Gleichgewichtsbedingung (4). Also wird die Gleichgewichtsbedingung von Gasen, nicht von indifferenten Stoffen beeinflusst.

Die Gleichgewichtsbedingung für Flüssigkeiten, die für Gemische mit nur einer Reaktion und ohne Beimischung:

$$\varphi = a \log v + c \log T - \frac{e}{T} - \frac{1}{T}\int_v^\infty \frac{\partial q}{\partial \alpha}\, dv + k - \log(m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \ldots) = 0$$

ist, wird durch indifferente Stoffe wohl beeinflusst, jedoch so, wie wir zeigen werden, dass auch hier die Gleichgewichtsbedingung:

$$\varphi = 0$$

ist. Das Glied $\frac{1}{T}\int_v^\infty \frac{\partial q}{\partial \alpha}\, dv$ enthält nämlich die Mengen der indifferenten Stoffe. In diesem Gliede ist, was man gewöhnlich den Einfluss des Mediums nennt, eingeschlossen.

Leiten wir für diesen Fall nach unserer Methode die Gleichgewichtsbedingung ab, dann finden wir auch hier die Differentialgleichung (35), welche, integriert, ergibt:

$$a \log v + c \log T - \frac{e}{T} - \frac{1}{T}\int_v^\infty \frac{\partial q}{\partial \alpha}\, dv - F(m_1, m_2 \ldots) = 0.$$

Für grosses v muss diese Gleichung sich verwandeln in die Gleichgewichtsgleichung für Gase, so dass die Funktion F auch hier die Mengen der indifferenten Stoffe nicht enthält. Wir haben somit in der Tat die Gleichgewichtsbedingung:

$$\varphi = 0.$$

Man kann dieses Resultat dahin aussagen: die Form der Gleichgewichtsbedingung ist für Systeme mit indifferenten Beimengungen dieselbe wie für Systeme ohne diese Stoffe; sie haben auf das Gleichgewicht insofern Einfluss, als die Mengen dieser Stoffe im Gliede:

$$\frac{1}{T}\int_{v}^{\infty}\frac{\delta q}{\delta \alpha}\,dv$$

enthalten sind. Alle obigen Formeln sind wieder gültig, wenn man die indifferenten Stoffe mit Koeffizienten Null in die Reaktionsgleichung aufnimmt.

Betrachten wir jetzt Systeme, wo sich eine beliebige Zahl Reaktionen vorfindet. Die Nettozusammensetzung — bei gegebener Bruttozusammensetzung — können wir angeben durch ebensoviele Reaktionsgrade α, β usw., als es unabhängige Reaktionen gibt; die passende Wahl des Nullzustands ist etwas schwieriger als im einfachen Falle einer einzelnen Reaktion, ist aber in jedem besondern Falle leicht auszuführen. Die Abhängigkeit der Mengen m_1, $m_2 \ldots$ der wirklich anwesenden Stoffe von den Reaktionsgraden wird wieder gegeben durch eine Reihe Beziehungen wie die Gleichungen (7). Um die Form dieser Beziehungen abzuleiten diene folgendes. Im Nullzustande seien die Mengen der Nettokomponenten M_1, M_2 usw.; es kann unter diesen Grössen einige geben, die gleich Null sind[1]). Um vom Nullzustande zu einem beliebigen zweiten Zustande zu gelangen, reagieren nach der ersten Reaktionsgleichung α Reaktionsäquivalente, nach der zweiten β usw. Die Koeffizienten der Reaktionsformeln seien:

$$n_{1\alpha},\ n_{2\alpha},\ \ldots\ldots$$
$$n_{1\beta},\ n_{2\beta},\ \ldots\ldots$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Nehmen, was in dieser Bezeichnung schon angenommen wird, etliche Stoffe an mehr als einer Reaktion teil, so ist die totale Zu-

[1]) Es ist aber nicht notwendig, den Nullzustand so zu wählen, dass eine der Grössen $M_1 \ldots$ gleich Null ist.

nahme ihrer Menge zum Teil der ersten Reaktion zuzuschreiben, zum Teil der zweiten usw. Wenn im zweiten Zustande die Mengen:

$$m_1, m_2 \dots$$

sind, so sind die totalen Zunahmen:

$$m_1 - M_1, \quad m_2 - M_2 \dots$$

Um diese Zunahmen in den Reaktionsgraden auszudrücken, überlegen wir uns folgendes: Die erste Reaktion ist vom Nullzustande herab um α Reaktionsäquivalente fortgeschritten, mit andern Worten, nach der ersten Reaktion sind $\alpha n_{1\alpha}$ Gramm des ersten Stoffs entstanden, $\alpha n_{2\alpha}$ Gramm des zweiten Stoffs usw., nach der zweiten Reaktion sind $\beta n_{1\beta}$ Gramm des ersten Stoffs entstanden, $\beta n_{2\beta}$ des zweiten usw. Wir haben somit:

$$\left.\begin{array}{l} m_1 - M_1 = \alpha n_{1\alpha} + \beta n_{1\beta} + \cdots \\ m_2 - M_2 = \alpha n_{2\alpha} + \beta n_{2\beta} + \cdots \\ \dots\dots\dots\dots \end{array}\right\} \quad (55)^{1)}$$

Diese Beziehungen treten an die Stelle von (7). Statt (6) haben wir:

$$\left.\begin{array}{l} dm_1 = n_{1\alpha} d\alpha + n_{1\beta} d\beta + \cdots \\ dm_2 = n_{2\alpha} d\alpha + n_{2\beta} d\beta + \cdots \\ \dots\dots\dots\dots \end{array}\right\} \quad (56)$$

Es sei F eine Funktion der Reaktionsgrade, explizit gegeben als Funktion von $m_1, m_2 \dots$, so ist der partielle Differentialquotient nach α (bei konstanten andern Veränderlichen):

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = \frac{\partial F}{\partial m_1}\frac{\partial m_1}{\partial \alpha} + \frac{\partial F}{\partial m_2}\frac{\partial m_2}{\partial \alpha} + \cdots$$

oder:

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = \Sigma n_{1\alpha} \frac{\partial F}{\partial m_1}. \quad (57)$$

Die Summe bezieht sich auf die Komponenten, die an der ersten Reaktion teilnehmen, oder aber auf alle Komponenten, wenn man den an dieser Reaktion nicht beteiligten einen Koeffizienten 0 beilegt. Analoge Beziehungen gelten für $\frac{\partial F}{\partial \beta}$ usw. Diese Beziehungen treten jetzt an die Stelle von (8).

[1] In einem bestimmten Zustande (wenn der Nullzustand festgestellt ist) haben $\alpha, \beta \dots$ bestimmte Werte. Man würde diese, wenn es s-Reaktionen gibt, aus den ersten s-Gleichungen (55) berechnen können. Man beachte folgendes: *a.* Es wird angenommen, dass s kleiner ist als die Zahl der Komponenten; *b.* nur diese s-Gleichungen sind unabhängig; *c.* die Determinante $\begin{vmatrix} n_{1\alpha} & n_{1\beta} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ n_{s\alpha} & n_{s\beta} & \cdots \end{vmatrix}$ ist von Null verschieden, da sonst diese Reaktionen nicht unabhängig wären.

Was die Gleichgewichtsbedingungen betrifft, lässt sich folgendes aussagen. Betrachten wir zunächst eine einzelne Reaktion, z. B. die α-Reaktion. Es liegt auf der Hand, anzunehmen, dass die an dieser Reaktion nicht beteiligten Stoffe (sie mögen untereinander im chemischen Gleichgewichte sein oder nicht) sich in betreff der ersten Reaktion total wie indifferente Stoffe verhalten; der einzige Einfluss, den sie auf das Gleichgewicht der ersten Reaktion haben, ist „der Einfluss des Mediums", welchen indifferente Stoffe ja auch haben. Dann können wir aber auch ohne weiteres die Gleichgewichtsbedingung schreiben:

$$a \log v + c \log T - \frac{e}{T} - \frac{1}{T} \int_v^\infty \frac{\partial q}{\partial \alpha} dv + k - (\log m_1^{n_{1\alpha} a_1} m_2^{n_{2\alpha} a_2} \ldots) = 0,$$

wo die Grössen a, c, e und k, deren Bedeutung aus (5) erhellt, sich auf die an der α-Reaktion beteiligten Stoffe beziehen; die Koeffizienten der an dieser Reaktion nicht beteiligten Stoffe sind gleich Null. Für die β-Reaktion gilt dieselbe Gleichgewichtsgleichung, wenn wir nur die sich auf die α-Reaktion beziehenden Grössen durch die analogen, der β-Reaktion gehörigen, ersetzen; dergleichen Gleichgewichtsbedingungen erhalten wir für alle Reaktionen. Setzen wir die ersten Glieder dieser Gleichungen (die Reaktionsdiskriminanten):

$$\varphi_\alpha, \; \varphi_\beta \text{ usw.},$$

so gibt es Gleichgewicht, wenn:

$$\varphi_\alpha = 0, \quad \varphi_\beta = 0 \text{ usw.}$$

Wird allen diesen Gleichungen zu gleicher Zeit genügt, so gibt es allseitiges Gleichgewicht, wird nur einigen genügt, so gibt es für die betreffenden Reaktionen Gleichgewicht, für die andern nicht.

Bei grossen Volumina verschwinden aus den Grössen φ_α, $\varphi_\beta \cdots$ die Integrale $\frac{1}{T} \int_v^\infty \frac{\partial q}{\partial \alpha} dv$, $\frac{1}{T} \int_v^\infty \frac{\partial q}{\partial \beta} dv \ldots$, die hervorgehenden Grössen können wir wieder durch Φ_α, Φ_β usw. darstellen.

Bei der Betrachtung der Reaktionsdiskriminanten bedienen wir uns vorteilhaft der Redensart der mehrdimensionalen Geometrie. Wir stellen den Zustand unseres Systems dar durch Punkte des mehrdimensionalen Raums v, T, α, $\beta \ldots$ In diesem Raume liegen die Gleichgewichtsflächen, deren Gleichungen:

$$\varphi_\alpha = 0, \quad \varphi_\beta = 0 \text{ usw.}$$

sind, welche für grosses v sich verwandeln in:

$$\Phi_\alpha = 0, \quad \Phi_\beta = 0 \text{ usw.}$$

Jede dieser Flächen teilt den Raum in zwei Teile; die erste Fläche in zwei Teile, wo φ_α wieder verschiedenes Vorzeichen hat. Wir dürfen wieder annehmen, dass bei bestimmten Werten von v, T, $\beta \ldots$ nur ein α-Gleichgewicht möglich ist; dann wird die Fläche $\varphi_\alpha = 0$ nur in einem Punkte von einer der α-Achse parallelen Geraden ($v =$ konst., $T =$ konst., $\beta =$ konst. usw.) geschnitten.

Betrachten wir jetzt denjenigen Teil des Raums, in dem φ_α negativ ist. Seien P und Q zwei seiner Punkte, P im „Gasraum". Wir können von P nach Q gelangen, ohne die Fläche $\varphi_\alpha = 0$ zu schneiden.

Überlassen wir das System in den Zuständen P und Q sich selbst. Die α-Reaktion wird eintreten, und zwar in beiden Fällen in derselben Richtung. Denn wären die Richtungen nicht dieselben, so würde es auf jedem Wege von P nach Q irgendwo einen Zustand geben, wo die α-Reaktion nicht stattfände, und somit α-Gleichgewicht bestünde, was unserer Annahme widersprechen würde. Es folgt wieder aus den Guldberg-Waageschen Betrachtungen, dass die Reaktion in P, wo Φ negativ ist, in der Richtung des abnehmenden α fortschreitet; dasselbe ist somit der Fall in Q. Wir haben somit: die Reaktionsdiskriminante φ_α hat dasselbe Vorzeichen wie $d\alpha$, wenn $d\alpha$ genommen wird in derjenigen Richtung, der die Reaktion freiwillig folgt. Dasselbe Resultat erhalten wir für φ_β und $d\beta$ und für die andern Reaktionen mit den betreffenden Diskriminanten.

Mit Hilfe dieses Resultats können wir jetzt die Definitionen der thermodynamischen Funktionen erweitern für Gemische mit beliebiger Anzahl Reaktionen, auch wenn es kein chemisches Gleichgewicht gibt, und die Eigenschaften dieser Funktionen untersuchen. Die Resultate, zu denen wir gelangen, werden wir kurz zusammenfassen.

Wir definieren η für beliebige Gemische, wie oben, durch die Formeln (27) und (30). Hieraus berechnen wir den Wert der Differenz:

$$d\eta - \frac{dQ}{T}$$

für eine beliebige Zustandsänderung, die eine unendlich kleine Änderung von v, T, α, β usw. umfasst; die Änderungen von α, β usw. geschehen unabhängig von den Zunahmen von v und T in derjenigen Richtung, in welcher die Reaktionen freiwillig verlaufen. Wir erhalten:

$$d\eta - \frac{dQ}{T} = \varphi_\alpha d\alpha + \varphi_\beta d\beta + \cdots \tag{58}$$

Da die Differentiale $d\alpha$, $d\beta$ usw. immer dasselbe Vorzeichen haben wie die korrespondierenden Reaktionsdiskriminanten, ist die Differenz

immer positiv, ausgenommen wenn alle Diskriminanten gleich Null sind, d. h. in Fällen von „falschem Gleichgewicht".

Für die fernere Diskussion der Formel (58) weisen wir auf die analoge Formel (41) hin; alle oben erhaltenen Resultate, nämlich die Formeln (42) bis (50) sind auch hier gültig mit dieser einzigen Abänderung: wo früher das Glied $\varphi d\alpha$ auftrat, ergibt sich jetzt:

$$\varphi_\alpha d\alpha + \varphi_\beta d\beta + \cdots$$

Setzen wir voraus, dass alle Reaktionsgrade bis auf einen konstant bleiben, so sind die Formeln ganz dieselben.

Die Resultate, die wir mittels letzterer Betrachtung erhalten, sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Definieren wir für beliebige Gemische die Funktion η durch die Gleichung:

$$\eta = \Sigma m_1 (c_1 \log T + a_1 \log v - a_1 \log m_1 + h_1) - \int_v^\infty \frac{\partial q}{\partial T} dv, \tag{30}$$

die Funktion ψ durch die Gleichung:

$$\psi = \Sigma m_1 \omega_1 - T \Sigma m_1 a_1 \log \frac{v}{m_1} + \int_v^\infty q\, dv, \tag{44}$$

wo: $\omega_1 = c_1 T - c_1 T \log T - h_1 T + e_1$, usw.,

die Funktion ζ durch die Gleichung:

$$\zeta = \Sigma m_1 \omega_1 + T \Sigma a_1 m_1 \left(1 + \log \frac{m_1}{\Sigma a_1 m_1} + \log \frac{p}{T}\right) + \int_0^p w\, dp, \tag{48}$$

so gibt es für eine Reaktion mit dem Reaktionsgrade α Gleichgewicht, wenn bei konstanten v und ε und konstanten Reaktionsgraden (ausser α) die Funktion η ein Maximum, bei konstanten v und T die Funktion ψ ein Minimum, bei konstanten p und T die Funktion ζ auch ein Minimum ist.

Führen wir Moleneinheiten ein, so ist die Formel für ζ:

$$\zeta = \Sigma m_1 C_1 + RT \Sigma m_1 \log \frac{m_1}{\Sigma m_1} + \int_0^p w\, dp, \tag{50}$$

wo: $C_1 = \omega_1 + RT + RT \log \frac{p}{RT}$, usw., (50a)

wenn wir nur die Konstanten, die in ω_1 usw. (und w) eingehen, auf Moleneinheiten beziehen.

2. Vergleichung der oben definierten Funktionen mit den gewöhnlichen Funktionen der Thermodynamik.

Wir haben uns noch die Frage vorzulegen, ob die hier definierten Funktionen η, ψ und ζ für Gleichgewichtszustände sich wirklich decken mit der Entropie, der freien Energie, dem thermodynamischen Potential, so wie diese Funktionen von der Thermodynamik definiert werden. Die Antwort ist in obigen Darlegungen schon implizite enthalten. Die Funktionen der Thermodynamik sind nicht ihrem absoluten Werte nach gegeben, sondern nur die Differenzen einer Funktion für verschiedene Zustände eines Systems sind thermodynamisch bestimmt. In diesen Differenzen aber stimmen diese Funktionen mit den unserigen (für Gleichgewichtszustände) überein.

Zeigen wir dies speziell für die Funktion η. Für Änderungen bei konstanter Bruttozusammensetzung ist die Entropie (die wir hier auch mit η bezeichnen) thermodynamisch definiert durch die Gleichung:

$$d\eta - \frac{dQ}{T}.$$

Oben fanden wir eben, dass unsere Funktion η für Gleichgewichtszustände dieser Gleichung genügt. Die Funktionen ψ und ζ, die wir aus η in ganz derselben Weise ableiten, in der die Thermodynamik die freie Energie und das thermodynamische Potential aus der Entropie ableitet, stimmen somit ohne weiteres für Gleichgewichtszustände mit diesen Funktionen überein[1]).

[1]) Wir werden dies noch speziell für die Funktion ψ zeigen. Das Differential der freien Energie ist gleich:

$$\frac{\partial \psi}{\partial v} dv + \frac{\partial \psi}{\partial T} dT,$$

oder:

$$-p\,dv - \eta\,dT,$$

wenn wir mit ψ die freie Energie, mit η die Entropie bezeichnen.

Für unsere Funktion ψ haben wir (zur Abkürzung setzen wir nur eine Reaktion voraus; vgl. zur Bezeichnungsweise S. 714):

$$\overline{d\psi} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_T dv,$$

oder:

$$\overline{d\psi} = \left\{\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_{\alpha, v} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_{v, T}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_v\right\} dT + \left\{\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_{\alpha, T} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_{v, T}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial v}\right)_T\right\} dv,$$

oder da in Gleichgewichtszuständen:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_{v, T} = 0,$$

$$\overline{d\psi} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_{\alpha, v} dT + \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_{\alpha, T} dv,$$

oder:

$$\overline{d\psi} = -p\,dv - \eta\,dT.$$

Unsere Funktionen hängen aber auch von der Zusammensetzung ab wie die thermodynamischen Funktionen Entropie, freie Energie und thermodynamisches Potential. Was diese Abhängigkeit betrifft, beachte man folgendes[1]): Sie ist bestimmt für Zustandsänderungen eines einzigen Systems, insofern dieses in Phasen verschiedener Zusammensetzung gespalten werden kann. Ist nun die Änderung unserer Funktionen für einen Stoffaustausch zwischen diesen Phasen gleich der Änderung der Entropie, der freien Energie oder des thermodynamischen Potentials, so dürfen wir unsere Funktionen mit den thermodynamischen ganz identifizieren.

Wir müssen somit folgendes nachweisen. Seien S und Σ zwei beliebige Systeme, beide im Gleichgewicht; es gehe eine unendlich kleine Menge eines gewissen Stoffs aus S in Σ über; nach diesem Übergang gibt es wieder Gleichgewicht. Es sei dabei bestimmt, um wieviel der Druck, die Temperatur, das Volumen, die Energie zunehmen. Dann ist die Änderung unserer Funktionen η, ψ und ζ (d. h. der Summe ihrer Werte für S und Σ) gleich der Änderung der korrespondierenden thermodynamischen Funktionen, die wir hier bezeichnen mit $\overline{\eta}$, $\overline{\psi}$ und $\overline{\zeta}$.

Wir werden dies für η nachweisen. Zunächst beachten wir, dass wir S und Σ in beliebig gewählten besondern Zuständen, die wir S_0 und Σ_0 nennen, nehmen können. (Wir denken uns, das oben genannte Menge Stoff von S_0 in Σ_0 übergeht, und dass beide Systeme auch nach diesem Übergang im innern Gleichgewichte sind.) Denn seien nach dem Übergang im ersten Falle die Systeme S' und Σ', im zweiten S_0' und Σ_0', weiss man nun, dass:

$$\eta(S_0' + \Sigma_0') - \eta(S_0 + \Sigma_0) = \overline{\eta}(S_0' + \Sigma_0') - \overline{\eta}(S_0 + \Sigma_0),$$

so folgt:

$$\eta(S' + \Sigma') - \eta(S + \Sigma) = \overline{\eta}(S' + \Sigma') - \overline{\eta}(S + \Sigma),$$

da:

$$\eta(S + \Sigma) - \eta(S_0 + \Sigma_0) = \overline{\eta}(S + \Sigma) - \overline{\eta}(S_0 + \Sigma_0)$$

und:

$$\eta(S' + \Sigma') - \eta(S_0' + \Sigma_0') = \overline{\eta}(S' + \Sigma') - \overline{\eta}(S_0' + \Sigma_0').$$

Denn S_0 und S sind homogene, aus derselben Materie bestehende Systeme desgleichen Σ und Σ_0, S_0' und S', Σ_0' und Σ'.

Wir wählen nun S_0 und Σ_0 gasförmig bei gleicher Temperatur T und bei solchen Drucken, dass der partielle Druck der Komponente

Da η, wie wir gesehen haben, mit der Entropie identisch ist, ist das Differential unserer Funktion ψ identisch mit dem Differential der thermodynamischen freien Energie.

Was hier bewiesen ist für die Funktion ψ und die freie Energie, kann man nach gleicher Methode für die Funktion ζ und das thermodynamische Potential zeigen.

[1]) Vgl. Lorentz, Abh. I, 255.

A_1, von der eine unendlich kleine Menge übergeht, in beiden Systemen gleich gross ist. Nun bringen wir beide Phasen nebeneinander, getrennt durch eine nur für A_1 permeable Wand. Grössen, die sich auf die erste Phase beziehen, bezeichnen wir mit einem, Grössen der zweiten Phase mit zwei Akzenten.

Wir verschieben die semipermeable Wand unendlich wenig, die übrigen Wände sind starr; das Volumen der ersten Phase nimmt zu um dv, das Volumen der zweiten um $-dv$; während dieser Verschiebung gibt es fortwährend inneres Gleichgewicht; die Reaktionen schreiten unendlich wenig fort, eine unendlich kleine Menge dm_1 der ersten Komponente A_1 geht aus der ersten Phase in die zweite hinüber; die Temperatur bleibt konstant. Der Ausdruck:

$$d\eta - \frac{dQ}{T}$$

(wo $d\eta$ die totale Zunahme unserer Funktion η und dQ die benötigte Wärmezufuhr bezeichnen) ist wieder gleich Null. Wir können den Wert dieses Ausdrucks berechnen, indem wir die Beiträge, welche die Zunahmen jeder Variablen liefern, summieren und finden dann in der Tat, dass die Differenz gleich Null ist. Schneller leitet aber folgende Betrachtung zu diesem Resultat.

Wir können die Zunahme von η und die Wärmezufuhr in zwei Teile zerlegen: zunächst einen Teil, der auf Rechnung der Reaktionen in beiden Phasen zu stellen ist, zweitens einen Teil, der der Volumzunahme der beiden Phasen und dem Übergang der Menge dm_1 der Komponente A_1 zuzuschreiben ist. Was den ersten Teil betrifft: da beide Phasen fortwährend im innern Gleichgewichte sind, ist die Zunahme von η gleich dem Quotienten der Wärmetönung und der Temperatur; die Differenz ist somit gleich Null. Mithin brauchen wir nur den zweiten Teil mit dazuzurechnen, und zwar so, als ob die Reaktionen nicht statt hätten[1]); wir erhalten nun leicht:

$$\left.\begin{aligned} d\eta - \frac{dQ}{T} = \left\{ \frac{\Sigma a_1 m_1'}{v'} - \frac{\Sigma a_1 m_1''}{v''} - \frac{p'}{T} + \frac{p''}{T} \right\} dv + \\ + a_1 \left(\log \frac{v'}{m_1'} - \log \frac{v''}{m_1''} \right) dm_1 . \end{aligned}\right\} \quad (59)$$

Der Koeffizient von dv ist augenscheinlich gleich Null; desgleichen der Koeffizient von dm_1, da infolge der Gleichheit der partiellen Drucke der Komponente A_1 zu beiden Seiten der semipermeablen Wand:

[1]) Wir vernachlässigen nur die unendlich kleinen höherer Ordnung.

$$\frac{v'}{m_1'} = \frac{v''}{m_1''}$$

ist. Wir haben somit:

$$d\eta - \frac{dQ}{T} = 0,$$

woraus sich ergibt:

$$d\eta_{(S_0+\Sigma_0)} = d\bar{\eta}_{(S_0+\Sigma_0)}.$$

Der ausgesprochene Satz ist also bewiesen.

Aus einer Reihe derartiger unendlich kleinen Stoffaustausche kann man offenbar einen beliebigen endlichen Stoffaustausch zusammensetzen; man kann sogar, wo dies überhaupt möglich ist, zu totaler Entmischung geraten. Für jeden Unterteil, also auch für die ganze Änderung, ist die Zunahme von η gleich der von $\bar{\eta}$. Wir haben somit ganz allgemein:

Für beliebige Zustandsänderungen, während welcher fortwährend Gleichgewicht herrscht, ist die Änderung unserer Funktion η gleich der Änderung der thermodynamischen Entropie; mit dieser dürfen wir somit unsere Funktion η ganz identifizieren. Das gleiche gilt aber auch für unsere Funktion ψ und die freie Energie, für unsere Funktion ζ und das thermodynamische Potential. Beachten wir indes noch, dass die Thermodynamik den Nullzustand dieser Funktionen unbestimmt lässt; in unsern Funktionen ist dieser Nullzustand fixiert.

Aus obigem erhalten wir unmittelbar das wichtige Resultat: Die Bedingungen für heterogenes Gleichgewicht, welche die Thermodynamik aus den Eigenschaften der Entropie, der freien Energie und des thermodynamischen Potentials ableitet, dürfen wir anwenden, indem wir unsere Funktionen η, ψ und ζ benutzen, wenn nur in jeder Phase homogenes chemisches Gleichgewicht herrscht.

Diese Bedingungen für heterogenes Gleichgewicht werden wir jetzt besprechen.

3. Heterogene Gleichgewichte.

Wir denken uns zwei Phasen, ganz oder zum Teil aus gleichen Komponenten zusammengesetzt. Wie die Thermodynamik lehrt, können wir die Gleichgewichtsbedingungen erhalten, indem wir für eine virtuelle Variation gleich Null setzen: bei konstanten ε und v die Variation der Entropie (oder η), bei konstanten v und T die Variation der freien Energie (oder ψ), bei konstanten p und T die Variation des thermodynamischen Potentials (oder ζ). Wir müssen aber darauf achten, welche virtuellen Änderungen gestattet sind; in Systemen mit reagieren-

den Komponenten[1]) muss man nämlich voraussetzen, dass das durch den Übergang einer Menge dm einer Komponente gestörte, homogene Gleichgewicht sich wieder einstellt, und dann die Variation von η, ψ oder ζ berechnen für eine virtuelle Änderung, die besteht aus: 1. dem Übergang einer Menge dm aus der einen Phase in die andere; 2. der Wiederherstellung des homogenen Gleichgewichts in beiden Phasen. Ohne dieses Gleichgewicht kann man ja nicht von thermodynamischer Entropie usw. reden. Wir werden aber zeigen, dass man auch zu der Gleichgewichtsbedingung gelangt, indem man die Variation der Funktion η (ψ oder ζ) bei konstanten ε und v (v und T, p und T) für den Übergang von dm Einheiten einer der Komponenten aus der einen Phase in die andere, ohne dass das homogene Gleichgewicht sich wieder herstellt, gleich Null setzt, m. a. W., indem man rechnet, als ob man es mit einem System unabhängiger Komponenten zu tun hätte.

Betrachten wir die Zunahme der Funktion ζ bei der oben beschriebenen Variation, bei welcher, wie gesagt, eine unendlich kleine Menge einer der Komponenten aus der einen Phase in die andere übergeht, indem das gestörte innere Gleichgewicht sich in beiden Phasen wieder herstellt; alles dies bei konstanten p und T. Die betreffende Zunahme von ζ zerlegen wir in zwei Teile, einen ersten Teil, der durch den Stoffaustausch zwischen den Phasen veranstaltet wird, und einen zweiten Teil, der auf Rechnung der Reaktionen in beiden Phasen zu stellen ist. Wir bezeichnen den Zustand des Systems nach dem Stoffaustausch mit Q', nach den Reaktionen mit Q. Q ist ein Zustand innern Gleichgewichts; der korrespondierende Wert der Funktion ζ sei $\zeta_1 + \zeta_2$; Q' ist ein Zustand, der von Q unendlich wenig verschieden ist; der Wert von ζ sei $\zeta_1' + \zeta_2'$ (die Indices 1 und 2 bezeichnen die zwei Phasen). Da der Wert von ζ_1 und ζ_2 jeder für sich, des innern Gleichgewichts wegen, ein Minimum ist, sind die Differenzen $\zeta_1' - \zeta_1$ und $\zeta_2' - \zeta_2$ unendlich klein der zweiten Ordnung; somit dürfen wir den zweiten Teil der totalen Zunahme von ζ vernachlässigen. Was den ersten Teil betrifft: im heterogenen Gleichgewichte muss diese Zunahme gleich Null sein, und können wir somit rechnen, als ob ein System unabhängiger Komponenten vorläge. Der oben ausgesprochene Satz ist also bewiesen. Der Beweis für die analogen Sätze für die Funktionen η und ψ ist aus obigem einleuchtend. Analytisch haben wir somit die Gleichgewichtsbedingung:

[1]) In Systemen unabhängiger Komponenten besteht die virtuelle Änderung natürlich nur aus dem Übergang von dm-Einheiten einer der Komponenten.

$$\frac{\partial \zeta}{\partial m_1} = \frac{\partial \zeta'}{\partial m_1'}, \tag{60}$$

wo die akzentuierten Symbole sich auf die zweite Phase beziehen; wenn diese eine (feste) Phase konstanter Zusammensetzung ist, und wir das thermodynamische Potential der Mengeneinheit mit ζ_s bezeichnen, so ist die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial m_1} = \zeta_s. \tag{61}$$

Eine Gleichung wie (60) gilt für jede Komponente; diese Gleichungen sind aber, den Bedingungen für das innere Gleichgewicht zufolge, nicht alle unabhängig.

W ä r m e t ö n u n g. Berechnen wir noch die Wärmetönung der Variation, aus deren Betrachtung (60) resultierte. Die Wärmezufuhr für die totale Variation brauchen wir nicht mehr zu berechnen; wir haben schon gesehen, dass diese gleich der mit T multiplizierten Zunahme von η ist. Man kann sich aber die Frage vorlegen, ob die Wärmetönung der Teilvariation (des Übergangs von dm) auch gleich der korrespondierenden, mit T multiplizierten Zunahme von η ist. Dass dem tatsächlich so ist, erhellt wie folgt: Man kann die totale Wärmetönung wieder in zwei Teile spalten, zunächst die für den Übergang von dm benötigte Wärme, zweitens die Wärmemengen, die die Reaktionen absorbieren. Letztere, sowie auch die totale Wärmemenge sind gleich den mit T multiplizierten korrespondierenden Zunahmen von η; also ist auch die für den Übergang von dm-Einheiten einer den Komponenten benötigte Wärmezufuhr gleich der mit T multiplizierten Zunahme von η.

4. Ideale Flüssigkeiten.

Gesetzt, wir haben ein Gemisch im Flüssigkeitszustande, dessen Zusammensetzung:

$$m_1, m_2, \ldots .$$

ist, mit welchen Grössen m wir im folgenden Mole bezeichnen; die Funktion ζ ist somit durch die einfache Formel (50) gegeben. Denken wir uns diese Flüssigkeit bei konstanten p und T entmischt, so dass wir bei diesen p und T alle Nettokomponenten der Flüssigkeit einzeln als reine Flüssigkeiten haben. Wir setzen p so gross voraus, dass die gesättigten Dampfdrucke aller Flüssigkeiten kleiner sind als p[1]).

---

[1]) Diese Einschränkung ist nicht notwendig, allein da die Betrachtung des allgemeinen Falls etwas schwieriger ist, und obiges für die meisten Anwendungen genügt, haben wir sie eingeführt.

Wir werden die Wärmetönung und die Volumzunahme bei der Mischung der reinen Stoffe zu einer Phase bei konstanten p und T berechnen. Die Wärmezufuhr bezeichnen wir mit Q, die Volumzunahme mit Δv. Setzen wir ferner:

die Energie des Gemisches ε, der Komponenten pro Mol $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots$

das Volumen des Gemisches v, der Komponenten pro Mol $v_1, v_2 \ldots$

so ist:

$$Q = \varepsilon - \Sigma m_1 \varepsilon_1 + p(v - \Sigma m_1 v_1), \tag{62}$$

$$\Delta v = v - \Sigma m_1 v_1. \tag{63}$$

Für die Berechnung von Q schreiben wir die Energie und das Volumen als Funktionen von p und T. Wir haben:

$$v = \frac{RT\Sigma m_1}{p} + w.$$

Ferner:

$$v_1 = \frac{RT}{p} + w_1, \text{ usw.}$$

Die Korrektionsfunktion des totalen Gemisches setzten wir w, die für die reinen Komponenten pro Mol w_1 usw.; w_1 usw. sind Funktionen von p und T; w ist eine Funktion von m_1, m_2 usw. und von p und T.

Zur Bestimmung der Energie als Funktion von p und T gehen wir aus von (45):

$$\varepsilon = \zeta + T\eta - pv.$$

Um η in p und T auszudrücken, benutzen wir (45a); wir erhalten:

$$\varepsilon = \zeta - T\frac{\partial \zeta}{\partial T} - pv,$$

woraus bei Berechnung mit Hilfe von (50), wenn wir noch setzen:

$$\int_0^p w\,dp = F, \tag{64}$$

wird:

$$\varepsilon = \Sigma m_1\left(C_1 - T\frac{\partial C_1}{\partial T} - RT\right) + F - T\frac{\partial F}{\partial T} - pw.$$

In gleicher Weise finden wir, wenn wir setzen:

$$\left.\begin{array}{c}\int_0^p w_1\,dp = F_1 \\ \text{usw.,}\end{array}\right\} \tag{65}$$

$$\varepsilon_1 = C_1 - T\frac{\partial C_1}{\partial T} - RT + F_1 - T\frac{\partial F_1}{\partial T} - pw_1, \text{ usw.}$$

Wir erhalten nach Substitution dieser Werte in (62) und (63) und nach einiger Umformung:

$$Q = F - T\frac{\partial F}{\partial T} - \Sigma m_1\left(F_1 - T\frac{\partial F_1}{\partial T}\right) \tag{66}$$

und: $$\Delta v = w - \Sigma m_1 w_1. \tag{67}$$

F und w sind homogene Funktionen ersten Grades in den Veränderlichen m_1, m_2 usw., so dass wir die Identitäten haben:

$$w = m_1\frac{\partial w}{\partial m_1} + m_2\frac{\partial w}{\partial m_2} + \cdots$$

$$F = m_1\frac{\partial F}{\partial m_1} + m_2\frac{\partial F}{\partial m_2} + \cdots$$

Wir können somit die Gleichungen (66) und (67) schreiben:

$$Q = \Sigma m_1\left\{\frac{\partial F}{\partial m_1} - F_1 - T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial m_1 \partial T} - \frac{\partial F_1}{\partial T}\right)\right\} \tag{66a}$$

und: $$\Delta v = \Sigma m_1\left(\frac{\partial w}{\partial m_1} - w_1\right). \tag{67a}$$

Wir werden nun **ideale Flüssigkeiten** nennen: Flüssigkeiten, für welche die Beziehungen:

$$\frac{\partial v}{\partial m_1} = v_1; \quad \frac{\partial v}{\partial m_2} = v_2; \quad \text{usw.} \tag{68}$$

gelten.

Ideale Flüssigkeiten haben somit diese Eigenschaft: Setzen wir zu einer idealen Flüssigkeit *dm* Mol einer der Komponenten hinzu, indem ferner keine Reaktion statthat, so ist die Volumzunahme der Flüssigkeit gleich *dm* mal dem molaren Volumen dieser Komponente (ebenfalls im Flüssigkeitszustande), m. a. W., das Totalvolumen der Flüssigkeiten ändert sich durch die Mischung nicht.

Aus (68) erhalten wir unmittelbar folgende, für ideale Flüssigkeiten gültige Beziehungen:

$$\frac{\partial w}{\partial m_1} = w_1; \quad \frac{\partial w}{\partial m_2} = w_2; \quad \text{usw.} \tag{60}$$

Da ferner:

$$F = \int_0^p w\,dp; \quad F_1 = \int_0^p w_1\,dp; \quad \text{usw.,}$$

ergibt sich aus (69):

$$\frac{\partial F}{\partial m_1} = F_1; \quad \frac{\partial F}{\partial m_2} = F_2; \quad \text{usw.}$$

Für ideale Flüssigkeiten haben wir somit, wie bei Einsetzung dieser Werte in (66a) und (67a) erhellt, ausser:

$$\Delta v = 0$$

auch: $$Q = 0.$$

Da ferner w_1 usw. und F_1 usw. keine Funktionen der Grössen m_1 usw. sind, sind die zweiten Differentialquotienten von w und F nach den Variablen m_1 usw. gleich Null. Man kann oft vorteilhaft ideale Flüssigkeiten voraussetzen und dann diese Eigenschaften benutzen. Sonst unmögliche Berechnungen sind dann oft ziemlich leicht auszuführen. Die Resultate sind dann zwar nicht quantitativ, aber doch meistens qualitativ richtig und gewähren einen Einblick in den Chemismus in verschiedenen Phasen, da man die Resultate, die man bei Voraussetzung verschiedener Reaktionen und Nettokomponenten erhält, und die Resultate, zu welchen man ohne diese Voraussetzung gelangt, mit den experimentellen Ergebnissen vergleichen kann. Den Einfluss von derartigen Reaktionen und Nettokomponenten darf man wohl als nicht viel verschieden für ideale und nichtideale Flüssigkeiten betrachten.

Flüssigkeiten, die sich in der Tat ohne Wärmetönung und Volumzunahme mischen, dürfen wir wahrscheinlich als ideale betrachten; Flüssigkeiten, die sich mit Wärmetönung und Volumänderung mischen, können noch ideale sein, wenn nämlich die Wärmetönung und die Volumänderung der Verschiebung des chemischen Gleichgewichts während der Mischung zuzuschreiben sind.

IV. Zusammenfassung.

Aus dem zweiten Hauptsatze, in der Form: „$\frac{dQ}{T}$ ist ein totales Differential,“ wurde die Bedingung für chemisches Gleichgewicht im Gas- und Flüssigkeitszustande abgeleitet; das Resultat wurde nach andern Methoden für den Flüssigkeitszustand bestätigt. Beiläufig wurden einige übliche Ableitungen der Gleichgewichtsbedingung einer Revision unterworfen. Sodann wurden Definitionen der thermodynamischen Funktionen η, ψ und ζ aufgestellt, welche auch Zustände ohne chemisches Gleichgewicht umfassen, und es wurden die Eigenschaften dieser Funktionen untersucht. Die Theorie wurde auf Gemische beliebiger Zusammensetzung ausgedehnt, und es ergab sich, dass die so definierten Funktionen für Gleichgewichtszustände sich mit den gewöhnlichen Funktionen der Thermodynamik decken. Die Weise, in der man mit Hilfe der neuen Funktionen heterogene Gleichgewichte bestimmen kann, wurde erörtert und schliesslich die analytische Bedingung für ideale Flüssigkeiten aufgestellt.

In einer folgenden Abhandlung hoffe ich, einige der Anwendungen

obiger Theorie, die ich in meiner Dissertation erörtert habe, in dieser Zeitschrift zu besprechen, speziell einige Probleme, die in der letzten Zeit in den Vordergrund des Interesses gerückt zu sein scheinen, wie aus einigen Publikationen, die während der Drucklegung meiner Dissertation und kurze Zeit zuvor erschienen, die aber erst später zu meiner Kenntnis gelangten, hervorgeht.

Herrn Prof. H. A. Lorentz und Herrn Prof. F. A. H. Schreinemakers spreche ich auch an dieser Stelle für vielfache Anregung und Unterstützung während der Ausführung dieser Untersuchung meinen verbindlichsten Dank aus.

Amsterdam, Januar 1913.

Bildungsgeschwindigkeit von Niederschlägen.

Von

Alexander Findlay.

(Eingegangen am 8. 2. 13.)

In einer interessanten Abhandlung über die Bildungsgeschwindigkeit von Niederschlägen, die vor kurzem[1]) erschienen ist, teilt Herr K. Jablczyński die Resultate einiger Versuche über die Bildungsgeschwindigkeit von Chlor- und Bromsilber mit, aus welchen hervorgeht, dass der Niederschlag von Bromsilber sich etwa zweimal langsamer als derjenige von Chlorsilber bildet. Der Verfasser drückt also in folgenden Worten den Schluss aus: „Dieser Befund steht sonach in gewissem Gegensatze zu der Annahme, dass die Niederschlagsbildung nur auf einer Übersättigungserscheinung beruhe, denn in diesem Falle sollte sich Bromsilber viel schneller ausscheiden als Chlorsilber; die Übersättigung ist hier im Anfangsstadium für $AgBr$ eine etwa 8000 fache und für $AgCl$ eine etwa 500 fache der Sättigung über einer Ebene."

Bei dieser Gelegenheit darf es mir wohl erlaubt sein, die Aufmerksamkeit darauf zu richten, dass ich schon vor mehrern Jahren dasselbe Problem in Angriff genommen und dieselbe Meinung wie Herr Jablczyński geäussert habe[2]). Es ist nämlich schon im Jahre 1900 von mir gezeigt worden, dass die Überschreitung des Löslichkeitsprodukts bei der Bildung von Bleisulfat eine viel grössere sein kann als bei der Bildung von Bleijodid. Wie auch damals betont wurde, ist die Verschiedenheit in der Ausscheidungsgeschwindigkeit von Bleijodid und Bleisulfat nicht nur auf eine Verschiedenheit in der Grösse des metastabilen Gebiets zurückzuführen, sondern wird auch ein reines Geschwindigkeitsphänomen wohl eine Rolle spielen.

Dass meine Versuche, die meines Wissens die ersten einschlägigen Versuche auf diesem Gebiete waren, der Aufmerksamkeit des Herrn Jablczyński entgangen sind, ist wohl nicht zu verwundern; denn der Titel meiner Abhandlung hätte doch sicherlich niemand kundgeben können, dass auch Bildungsgeschwindigkeiten von Niederschlägen zur Diskussion kamen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 115 (1913).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 428 (1900).

Aberystwyth, The Edward Davies Chemical Laboratories,
University College of Wales.

Bekanntmachung.

Da das Preisausschreiben des Finanzministeriums vom 7. August 1908, betreffend die Verhütung von Rauchschäden in der Land- und Forstwirtschaft, einen befriedigenden Erfolg nicht erzielt hat, hat das Finanzministerium beschlossen, fernerhin Belohnungen für Erfindungen zu gewähren, die es ermöglichen, die pflanzenfeindlichen Abgase von Feuerungen und chemischen Prozessen unschädlich zu machen, ohne die Wirtschaftlichkeit des Unternehmens zu beeinträchtigen.

Maßnahmen und Einrichtungen, die lediglich der rußfreien Verbrennung dienen, kommen nicht in Betracht.

Alle eingehenden Bewerbungen werden von der vom Finanzministerium zur Erforschung der Rauchschädenfrage eingesetzten Kommission geprüft und begutachtet.

Bewerbungsschriften sind in deutscher Sprache unter Beifügung der etwa notwendigen Zeichnungen und Analysen beim Finanzministerium, II. Abteilung, einzureichen.

Auch für schriftstellerische Tätigkeit, die geeignet ist, die Lösung der Frage wesentlich zu fördern, können Belohnungen gewährt werden.

Dresden, am 28. Dezember 1912.

Königlich Sächsisches
Finanzministerium.

Autoren-Register zu Band LXXIX, LXXX, LXXXI und LXXXII.

R bedeutet Referat.

Sach-Register zu Band LXXIX, LXXX, LXXXI und LXXXII.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD und J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSS-LICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I/B., E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. C. JONES IN BALTIMORE, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

[illegible]

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

LXXXII. BAND. 6. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT

SOWIE AUTOREN- UND SACHREGISTER ZU BAND [illegible]—LXXXII

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1913

Ausgegeben am [illegible] April 1913. Preis des Bandes (6 Hefte) M. 18.—